

富山大学工学部紀要

第37卷

Bulletin of
Faculty of Engineering
Toyama University
Vol. 37

1 9 8 6

目 次

1. 4, 4'-ジメルアゾキシベンゼンの酸による転位反応鳴尾一郎.....	1
2. 有機化学の対象について鳴尾一郎.....	6
3. Al-Mg合金のセレーションに対する種々な因子の影響池野 進・多々静夫.....	11
4. 玄米の乾燥における輸送現象(1) —実験的研究—山口信吉・若林嘉一郎.....	19
5. Si(100)-2×1面上におけるGe薄膜の初期成長過程浅井 誠・上羽 弘・龍山智栄.....	27
6. XPSによるGaS, GaSe, InSeの化学シフトの研究丹保豊和・龍山智栄.....	37
7. ソリトン方程式に作用する変換群とその代数的構造川田 勉.....	49
8. 昭和59年度修士論文概要一覧		61

4, 4'-ジメチルアゾキシベンゼンの酸による転位反応

嶋 尾 一 郎

緒 言

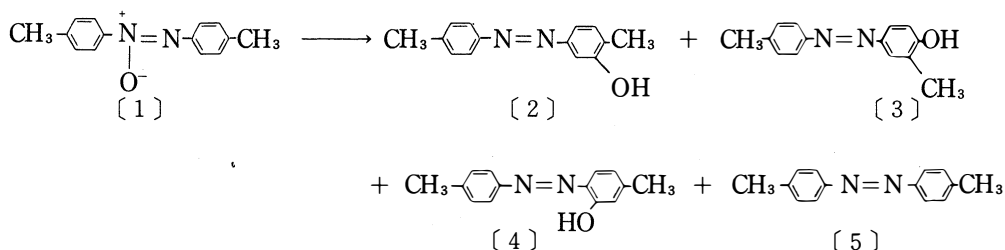
アゾキシベンゼンが濃硫酸によって4-ヒドロキシアゾベンゼンに転位することは約 100年前に Wallach¹⁾ により報告され、その後この反応において少量の2-ヒドロキシアゾベンゼン及びアゾベンゼンが副生することが見出された。このアゾキシベンゼン類の反応はWallach 転位と呼ばれ、多くの研究が行われてきたが、なお不明確な点が多く残っている。この転位反応はアゾキシベンゼン類の置換基によって、またその反応条件によって大きく左右され、反応様式までも変化する。²⁾

著者は先に4, 4'-ジアルキルアゾキシベンゼンと硫酸との反応について検討した。³⁾ その反応生成物として3-ヒドロキシ-4, 4'-ジアルキルアゾベンゼン、4-ヒドロキシ-3, 4'-ジアルキルアゾベンゼン、4-ヒドロキシ-4'-アルキルアゾベンゼン、および4, 4'-ジアルキルアゾベンゼンが得られ、それらの比率はアルキル基の種類に依存する。一見、アゾキシ基のパラ位が塞まっているから、水酸基はオルト位に導かれるように考えられるが、そこで予期されるo-ヒドロキシアゾ化合物、2-ヒドロキシ-4, 4'-ジアルキルアゾベンゼンの生成はごく僅かに過ぎない。

今回、4, 4'-ジメチルアゾキシベンゼン〔1〕と硫酸との反応について反応条件の影響を調べ、さらに若干の酸性条件下における〔1〕の反応についても調べ、二三の興味深い知見が得られたので報告する。

1. 結果と考察

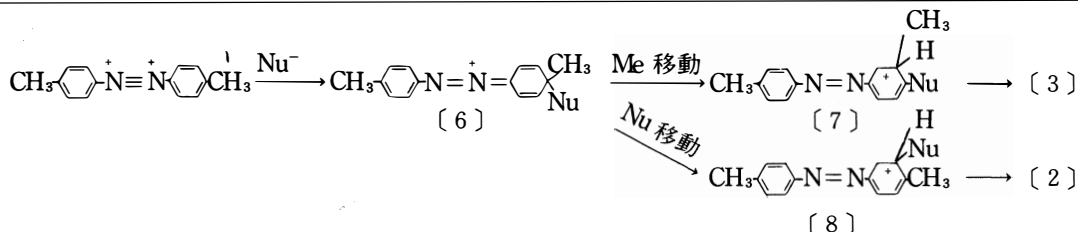
〔1〕を85%硫酸で処理すると、3-ヒドロキシ-4, 4'-ジメチルアゾベンゼン〔2〕、4-ヒドロキシ-3, 4'-ジメチルアゾベンゼン〔3〕、2-ヒドロキシ-4, 4'-ジメチルアゾベンゼン〔4〕、および4, 4'-ジメチルアゾベンゼン〔5〕が得られ、また少量の黒色樹脂状物も生成する。³⁾



〔1〕に硫酸を若干条件をかえて反応させた結果を表1に示した。いずれの条件においても〔2〕が主な転位生成物であった。硫酸の濃度が低く、反応温度が高いと〔3〕の収率が増加した。著者は先に、このような種々の生成物を与える転位反応についての機構を提案した。³⁾ こゝではそのジカチオン中間体への求核試剤Nuの攻撃で生成する中間体〔6〕において、硫酸の濃度によりNuの性質が異なり、その濃度が減少するとメチル基の1, 2移動がより容易になるためと考えられる。

表1 4, 4'-ジメチルアゾキシベンゼン〔1〕と硫酸との反応
(〔1〕使用量: 0.1 g)

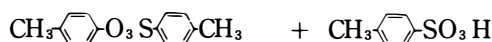
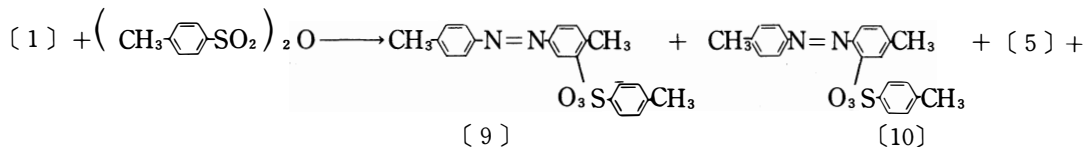
H ₂ SO ₄ 濃度(%)	使用量(ml)	温 度 (℃)	時 間 (h)	生 成 物 (%)				
				〔1〕	〔2〕	〔3〕	〔4〕	〔5〕
98	5	28	1 / 6	0.8	22		trace	4
92	5	28	1 / 6	44	12	0.3	trace	1
85	5	28	5	22	38	2.2	trace	8
85	5	60	1 / 6	14	37	3	trace	9
70	15	90	3	trace	51	18	0.7	14
70	5	140	1 / 4	0.5	37	21	1	18



また高温では還元生成物である〔5〕の割合が増加する傾向がみられるが、ラジカルカチオン中間体⁴⁾を経て生成するのであろう。

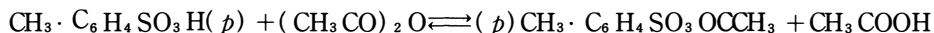
最近、山本らは〔1〕を無水酢酸中トリクロロ酢酸と反応させて〔4〕と〔5〕とが得られたと報告した。⁵⁾ この反応を追試した。その反応物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して得られた油状物は赤外吸収スペクトルに $1,715\text{cm}^{-1}$ と $1,770\text{cm}^{-1}$ とに酢酸アリールおよびトリクロロ酢酸アリールに相当する吸収を示した。これらのエステルは単離できなかったが、この油状物を水酸化ナトリウム水溶液で処理すると、〔2〕収率17%, 〔4〕収率10%, および〔5〕収率1%が得られた。従ってさきの油状物にはこれらのエステルとして存在する。酢酸イオンおよびトリクロロ酢酸イオンがカチオン中間体への求核試剤として作用し、これらのエステルが生成したものと考えられる。この反応では〔2〕が最も多く生成するが、*o*-ヒドロキシアゾ化合物である〔4〕も比較のおおく生成した。

一方、Oae と Maeda は〔1〕に *p*-トルエンスルホン酸無水物を作用させると〔4〕の *p*-トルエンスルホン酸エステル〔10〕が生成すると報告した。⁶⁾ この反応を追試したところ、〔10〕収率20%の他に〔2〕の *p*-トルエンスルホン酸エステル〔9〕収率10%が得られ、さらに〔5〕収率13%と *p*-トルエンスルホン酸 *p*-トリル〔11〕収率4%が単離された。〔9〕と〔10〕とは混合物として得られ、両者は分離できなかったので液体クロマトグラフィーで分析した。この混合物は希水酸化ナトリウム水溶液では加水分解され難いが、*p*-トルエンスルホン酸・一水和物と 130°C に加熱すると〔2〕と〔4〕とに加水分解された。



〔11〕

この反応との関連で、無水酢酸中で〔1〕と *p*-ートルエンスルホン酸との反応を行った。*p*-ートルエンスルホン酸は無水酢酸と反応し、次のように酸無水物を生成する。



〔1〕と *p*-ートルエンスルホン酸とを無水酢酸中で 100℃, 2 *h* 加熱し、反応生成物をアルミナカラムクロマトグラフィー（溶媒：ベンゼン）を行った。前の実験と同様に、還元生成物〔5〕収率 5%, スルホン酸エステル〔9〕11.7%と〔10〕6.3%との混合物, 〔11〕収率 7%が得られた。さらにエタノールで溶出させたものをシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行ない〔2〕収率 3%, 〔4〕収率 4%, および 4-ヒドロキシメチル-4'-メチルアゾベンゼン〔12〕収率 3%が得られた。ここで〔2〕, 〔4〕および〔12〕はそれぞれの酢酸エステルがアルミナカラムクロマトグラフィーの過程において加水分解をうけて生成したものと考えられる。

スルホン酸エステル〔9〕と〔10〕, また〔2〕と〔4〕の酢酸エステルはカチオン型中間体への *p*-ートルエンスルホン酸イオンまたは酢酸イオンの攻撃, さらに〔9〕と〔2〕の酢酸エステルでは, 〔1〕と硫酸との反応でみられたように, それぞれの 1, 2 移動を経て生成したものと考えられる。〔11〕の生成はアリール C と N との結合の開裂を含む興味ある反応であり, *p*-アセトキシアゾキシベンゼンなどの反応においてはこの型の反応がより重要なものになる。⁷⁾ 〔12〕の酢酸エステルの生成については, ニトロメタン中〔1〕と塩化アルミニウムとの反応で 4-クロロメチル-4'-メチルアゾベンゼンが生成することが知られている⁸⁾ ので, その場合と類似の機構で進むものと考えられる。このパラ位メチル基への置換が比較的酸の強さが弱い温和な条件下でおこるようである。反応条件により中間体の構造すなわち反応機構が変化することを示している。

2. 実験

2.1 〔1〕と硫酸との反応

〔1〕を表 1 の条件で硫酸と反応させ, 以前に報告した³⁾ 方法で処理した。

2.2 〔1〕とトリクロロ酢酸との反応

無水酢酸 1.3ml に〔1〕0.1g とトリクロロ酢酸 1.9g とを溶解し, 140℃で 3 時間加熱した。反応物を冷 NaHCO₃ 溶液中に注ぎ, クロロホルムで抽出した。抽出液は水で洗い, 溶媒を留去した後シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し, 赤色の油状物を得た。

この油状物を 5%NaOH 溶液と 80℃で 3 時間搅拌した。冷却後濾過し, 沈澱はアルミナカラムクロマトグラフィーを行ない（溶媒ベンゼン）, 〔1〕0.006g と〔5〕0.001g とを得た。濾液は塩酸で酸性とし析出する沈澱を濾過し, シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶媒ベンゼン）を行ない〔4〕0.01g と〔2〕0.017g とを得た。これらの化合物はそれぞれ標準試料³⁾ と mp および赤外スペクトルを比較して同定した。

2.3 〔1〕と *p*-ートルエンスルホン酸無水物との反応

〔1〕0.5g と *p*-ートルエンスルホン酸無水物 2.0g とをアセトニトリル 2ml に溶解し, 80℃で 2 時間加熱した。反応物を冷水中に注ぎ, クロロホルムで抽出した。抽出物を希 Na₂CO₃ 溶液で洗い, 溶媒を留去し, アルミナカラムクロマトグラフィー（溶媒ベンゼン）を行った。第 1 溶出物は〔5〕0.06g を与えた。第 2 溶出物をヘキサンから再結晶すると二種類の結晶が析出した。両者は機械的に分離され, その赤色の結晶 (0.25g) は〔9〕と〔10〕との混合物であり, 液体クロマトグラフィーで分析された, その保持時間はそれぞれ標準試料のものと一致した。もう一方の淡黄色の結晶 (0.04g) は〔11〕であり, ヘキサンから再結晶した, mp 67~68℃。

さきの赤色の結晶, 〔9〕と〔10〕との混合物は *p*-ートルエンスルホン酸 1 水物と 130℃で 30 分間

加熱した。冷後5%NaOH水溶液で抽出し、抽出物を塩酸酸性とし、折出した沈澱をベンゼンで抽出し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶媒ベンゼン）を行ない〔4〕と〔2〕とを単離した。

2.4 〔1〕と ートルエンスルホン酸との反応

無水酢酸25mlに

ートルエンスルホン酸10gと〔1〕1.0gとを溶解し、100℃で2時間加熱した。反応物を冷水中に注ぎ、ベンゼンで抽出した。抽出物は希NaHCO₃溶液で洗い、溶媒を留去し、前の実験（2.3）のようにアルミナカラムクロマトグラフィーを行った。〔5〕0.048g、〔9〕と〔10〕との混合物0.425g、および〔11〕0.15gを得た。そのアルミナカラムの残物はエタノールで溶出し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶媒ベンゼン）を行った。第1溶出部から〔4〕0.02g、第2溶出部から〔2〕0.04g、そして第3溶出部から〔12〕0.03gを得た。〔12〕はベンゼンから再結晶した、橙色結晶mp 181~182℃。そのmpおよび赤外スペクトルは別途合成品のものと一致した。

2.5 標準試料の合成

化合物〔1〕~〔5〕の合成については先に報告した。³⁾

ートルエンスルホン酸2-メチル-5-(

ートリルアゾ)フェニル〔9〕および

ートルエンスルホン酸5-メチル-2-(

ートリルアゾ)フェニル〔10〕はそれぞれ対応するアゾフェノール〔2〕および〔4〕をピリジン中で塩化

ートルエンスルホンと常法により反応させて合成し、エタノールから再結晶した。〔9〕mp 132~133℃。元素分析：C, 66.53; H, 5.30; N, 7.49%。C₂₁H₂₀N₂O₃Sとしての計算値；C, 66.29; H, 5.30; N, 7.36%。〔10〕mp 125~126℃, 元素分析値：C, 66.49; H, 5.12; N, 7.57%。

液体クロマトグラフィー：日本分光FLC-150, カラムSV-02-500, 溶媒メタノール-水=8:2 (vol), 流速0.5ml/min。保持時間〔9〕4.9分, 〔10〕3.6分。

〔11〕は

ークレゾールと塩化

ートルエンスルホンとから合成した, mp 68℃（文献値⁹⁾ 67~68℃）。

〔12〕はその酢酸エステル, 4-アセトキシメチル-4'-メチルアゾベンゼン⁸⁾, mp 108℃, のベンゼン溶液をアルミナカラムに吸着させ、ついでエタノールで溶出させて得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し（溶媒ベンゼン）、ベンゼンから再結晶した, mp 183~184℃（収率69%）。元素分析：C, 74.12; H, 6.42; N, 12.39%。C₁₄H₁₄N₂Oとしての計算値：C, 74.31; H, 6.24; N, 12.38%。

文 献

- 1) O. Wallach, L. Belli, *Ber.*, **13**, 525 (1880)。
- 2) 大饗茂, 嶋尾一郎, 化学の領域, **37**, 111 (1983)。
- 3) I. Shimao and, S. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2294 (1976)。
- 4) I. Shimao, K. Fujimori, and S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 546 (1982)。
- 5) 山本二郎, 佐藤憲章, 越川松雄, 磯田陽一郎, 梅津雅裕, 有機合成化学協会誌, **33**, 270 (1975)。
- 6) S. Oae and T. Maeda, *Tetrahedron*, **28**, 2127 (1972)。
- 7) I. Shimao, K. Fujimori and S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1538 (1982)。
- 8) 嶋尾一郎, 日本化学会誌, **1984**, 2009。
- 9) BASF, DRP. 162322; Beilstein Hundbuch der organischen Chemie, Bd **11**, p. 101。

Rearrangement of 4, 4'-Dimethylazoxybenzene with Acid

Ichiro SHIMAO

Treatment of 4, 4'-dimethylazoxybenzene[1] with sulfuric acid gave 2-methyl-5-(p-tolylazo)-phenol[2], 2-methyl-4-(p-tolylazo)phenol[3], 4, 4'-dimethylazobenzene[5], and a small amount of 5-methyl-2-(p-tolylazo)phenol[4]. The distribution of these products was affected by the reaction conditions (table 1). On the other hand, [1] was treated with p-toluenesulfonic acid in acetic anhydride to give p-toluenesulfonates of [2] and [4], acetates of [2] and [4], p-tolyl p-toluenesulfonate, and acetate of 4-hydroxymethyl-4'-methylazobenzene.

〔英文和訳〕

4, 4' - ジメチルアゾキシベンゼンの酸による転位反応

嶋 尾 一 郎

4, 4'-ジメチルアゾキシベンゼン〔1〕を硫酸で処理すると、2-メチル-5-(p-トリルアゾ)フェノール〔2〕, 2-メチル-4-(p-トリルアゾ)フェノール〔3〕, 4, 4'-ジメチルアゾベンゼン〔5〕および少量の5-メチル-2-(p-トリルアゾ)フェノール〔4〕が得られた。これらの生成物の割合は反応条件によって影響される(表1)。また〔1〕を無水酢酸中p-トルエンスルホン酸で処理すると〔2〕と〔4〕とのp-トルエンスルホン酸エステル, 〔2〕と〔4〕との酢酸エステル, p-トルエンスルホン酸p-トリル, および4-ヒドロキシメチル-4'-メチルアゾベンゼンの酢酸エステルが生成した。

(1985年10月31日受理)

有機化学の対象について

嶋 尾 一 郎

緒 言

現在、有機化学は“炭素化合物の化学”として一般的に定義されている。人によって多少重点のおき所は違っているが、有機化学を無機化学と区分する理由として有機化合物はその数が非常に多いこと、それらはある共通の性質を持つこと、及び生物ととくに密接な関係をもつことなどをあげている。

有機化学は当初、動植物が作り出した物質を対象として始められ、有機化合物は生命力によってのみ作られるという明確な区分概念が存在していた。しかし、その後いくつかの有機化合物が実験室で合成されるようになって、生命力の考えは棄てられた。そして有機化学の区分は以前からの慣習を続けているに過ぎず、専ら便宜的なものとなされてきた。しかし本来この区分は単に便宜的なものに過ぎないのであろうか。

こゝで有機化学は自然科学の中でどのような位置を占めるものであるかを、自然科学の分類の観点から、また有機化学発展の歴史的見地から考察してみたい。それによって有機化学の対象は何か、また有機化合物のもつ特性は何かをより明確なものとする。

1. 自然科学の分類

自然科学の対象は言うまでもなく自然界の諸事物であり、それは運動する物質であって、それぞれ固有の運動形態をとっている。そしてある範囲の事象の運動形態にはある共通性があり、従ってその研究方法にも当然共通点が存在することとなる。そこで自然科学はその対象における共通性によって区分される、すなわちその分類は自然界の諸事象の分類に従うことになる。

一方、これとは別に自然科学の全領域にわたる認識の方法としての数学がある。数学は数量的関係を取扱い、実在の物質との関係を直接問題とはしないので、必然的に抽象的なものとなり、自然科学にあっては論理的なものとしての位地をしめる。むしろ数学は人間の精神的創造物であって、自然科学の枠をこえた学問と言えるであろう。

自然界の全領域の事象に関わるものにエネルギー現象を対象とする力学、熱学、光学、電磁気学等がある。エネルギー現象には必らず諸物質が関わってくるが、その物質的な面よりもそのエネルギー現象の面をおもに対象とする。実際の物質の運動には必らず何らかの形でエネルギー現象が関与するから、エネルギーを対象とする諸学は自然科学の基礎的共通領域のものとなっている。さらにエネルギー現象の物質との関連において、物質の状態・性質（物性）に関する分野がある。諸物の物性はそれぞれの個有の属性であるが、それらを抽象的・一般的に取扱うものである。このエネルギー、物性に関する事象がいわゆる物理学の領域である。

対象とする物質の区分に基く自然科学の分類は、物質の構成が段階的であり、それぞれ特有の運動形態を持つから、それに従うことになる。即ち、大きく区分して、原子を取扱う原子物理学（量子力学）（さらに原子核・素粒子に関する領域があるが、ここでは取り敢えずこれも包含させることとする）、原子の結合で生成する分子を対象とする化学、そして分子が特別な様式で結合した生物をとり

扱う生物学とがある。これらはそれぞれその対象とする物質の発展段階に対応しており、従ってそこには当然段階的な関係があらわれる。物質発展の段階で高次元のものを対象とする部門ではより基礎的次元のものを扱う部門の理論が有効に適用される。しかし、それは高次の部門がより基礎の科学部門の一分科となるということでは無い。例えば、化学は量子物理学の特別な一部門とはならない。化学は原子から成り立っている分子を取扱うものであるが、量子力学の理論だけでは解明されない問題を含んでいる（比較的簡単な分子でさえ量子力学によっては十分に解明されていない）。分子では原子の結合によって新たな質を持つことになるからである。類似のことは生物学において、それと化学や物理との関係にみられる。

現実に自然界の諸事象の研究にあたっては（例えば地質学、天文学等々）、上の科学の基礎的部門のすべてと関わることが多い。即ち、それらの成果が適用されるだけではなく、問題提起、材料・データなどの供給も含まれる。なお自然界のすべての諸事象は現在も続いておこっている進化発展の過程の中にあり、その歴史的（時間的）な認識が必要となる。

なお、エネルギーと質量との関係は素粒子の問題としてその変換がみられるが、物質がエネルギーの存在様式とされうるか否かは明らかではない。

2. 歴史上の有機化学の定義

有機化学という名称は1806年Berzelius によって用いられたとされている。¹⁾ 1789年、酸素の発見者Lavoisierは“植物界および動物界の産物は炭素および水素を含み、またしばしば窒素や燐をも含有するが、それらは基を構成して酸化物になっているものであり、酸素を含まないものは遊離の基であろう”と述べている。²⁾ Berzelius はこのLavoisier の酸素の役割を重視する考えを発展させて電気的二元説を提案した。そして初めは有機物質は複合基の酸化物であり、無機物質は単一基の酸化物であるとして両者を区別した。³⁾ しかし、その後有機化合物への電気的二元説の適用が困難であったことから、炭素・水素・酸素・窒素などの限られた種類の元素から極めて多くの物質がつくられるのは生命の作用によってこれらの諸元素が結合していると考え、生物界においてその元素が非生物界におけるのと全く違った法則にしたがうものと見做した。⁴⁾ そしてこの特別の生物の働きを生命力と呼んだのである。

こうして有機化合物の特性を説明するために生命力という概念が導入された。そしてこの生命力により作られる有機化合物は他の化合物へは変化させることはできるが、元素から人工的に作ることは不可能と考えられた。しかし、1928年には Wohler によって無機物とみられていたシアンとアンモニアとから出発して尿素が作られた。⁵⁾ これは厳密には元素そのものからの合成ではなかったが、有機化合物の人工的合成の可能性を示すものであった。その後 Kolbe の酢酸合成（1845年）、Berthelot のメタン（1856年）およびアセチレン（1862年）合成などによって、有機化合物についての生命力の思想は消滅した。

一方、有機化合物の構造に関して、Liebig と Wohler によるベンゾイル基の発見（1832年）をはじめとして、分子内の部分的原子の集まりである基の存在が重視され、Liebig と Dumas は基が有機界の真の元素であって、炭素・水素・酸素・窒素など是有機物が完全に破壊される場合に現われるものに過ぎないと述べている。⁶⁾ しかし無機化合物にも多くの基が存在することから、これは有機化合物を区分する理由とはならなかった。

有機化合物の構成元素について、Gerhardt はその普遍的に存在する唯一の元素は炭素であると指摘し、（1846年）、1860年Kekule` は“有機化学を炭素化合物の化学”と定義した。⁷⁾ こうして有機化合物も無機化合物も同じ法則に従い、そこには本質的な相違は無く、その区別は単に便宜的なものと

考えられた。その後この見解は今日まで広く採用されることになった。

しかし、酸化物などの比較的簡単な炭素化合物は無機化合物に含められたが、これも便宜的区分によるものであった。一方Schorlemmerは“炭化水素は最も簡単な炭素化合物であるだけでなく、理論的観点からも最も重要である。何故なら他のすべての炭素化合物はその水素を他の元素の置換によって遊導される”とし、有機化学を炭化水素およびそれらの遊導体の化学として定義した。⁸⁾ この定義も有機と無機とを明確に区分するものではないが、有機化合物の基本的構造を考慮している点は注目すべきである。しかしこれは一般的には採用されなかった。

3. 有機化合物の特性

有機化合物が化学の諸法則に従うものであるにも拘らず、なお有機化学が化学の一分科として区分されているのは何故であろうか。有機化合物を単に炭素化合物であるとするならば、それは各元素がもつ特殊性による区分に過ぎないことになろう。

有機化学は元来動植物の成分を対象として起ったことからわかるように、生物ととくに深い関わりを持っている。とくに物質の進化過程・生命の発生において有機化合物は本質的な役割をになっている。即ち、低分子量の有機化合物（アミノ酸）から高分子化合物（蛋白質）、そして生命の誕生という過程が考えられている。これは有機化合物の地位について最も基本的な点である。

今日、生物界には存在しない多くの有機化合物が知られているが、それらを含めて共通な現象的特徴としてはまず温度による安定性があげられる。ほとんどの有機化合物は数百度で分解する。無機化合物でも熱的に不安定なものもあるが、その多くはより安定である。分子が存在しうる温度は数千度が限度とされている。一方生物ではその生存温度範囲はごく限られている。また生体の基本的な物質である蛋白質も容易に熱により変性するものが多い。

つぎに有機化学が区分される理由として今日広くあげられているように、有機化合物の数が極めて多いことである。これは4個の炭素原子が互いに結合することができるためであり、従って異性体の数も莫大なものとなり、例えば飽和炭化水素 $C_{30}H_{62}$ では40億以上の異性体が考えられる。しかしSchorlemmerも指摘しているように水素を含まない炭素化合物の数は比較的少ない。炭素・窒素化合物では1種、炭素・酸素化合物では5種、炭素・塩素化合物で37種に過ぎないといわれている。⁹⁾ 従って炭素・水素結合を持つことが有機化合物としての基本的要件と考えられる。Zhdanov¹⁰⁾ は水素の重要性を否定し、フラン・チオフェン、ピリジンなど複素環式化合物に含まれる酸素、硫黄、窒素は分子全体を破壊しなければ、それらを水素原子で置換できないと述べている。しかし、これらの化合物が存在しうる要因が、その分子内に炭素・水素結合が存在するためと考えるべきである。

有機化合物と無機化合物との間に明確な境界線はひききたいが、その境界には炭素と水素以外の元素との化合物がある。その酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、二硫化炭素、ホスゲン、尿素、シアン化合物、カーバイド等、これらには有機化合物としてとくに区分されるべき性質はみられない。従って一般的にも無機化合物として扱われている。しかし、当然のことではあるが、これらの化合物は比較的容易に炭素・水素結合をもつ有機化合物へ導くことができ、また逆に有機化合物からさきの化合物が誘導される。

一方、セルロース、澱粉、蛋白質などの有機高分子化合物は低分子量の化合物とは著しく異った性質をもっている。例えば、それらの溶液は分子コロイドをつくることである。低分子量の化合物がいくつも結合した形の有機高分子化合物では、そこに大きな質の変化がもたらされている。とくにアミノ酸から構成される蛋白質は、進化の過程や酵素としての働等にみられるように、生体の基本的成分であり、有機化合物と生命との境界にある有機高分子と考えられる。

現在、生物が明確に区分されるのは、生命を人工的に作り出すことが不可能であるとされている。しかし生物を区分する根拠としては、その構造的・本質的な点から求められねばならない。科学の進歩は遠からず生命合成の可能性を秘めているようにも思われる。なお生体内の現象を化学的に研究する生化学は生物学の一分野であるが、そこで取扱われる反応の多くは有機化合物に関するものである。

結 言

有機化合物は生物と密接な関係にある。それは物質発展の点からは有機高分子化合物（蛋白質）そして生命への進化という関連で捉えられねばならない。従って有機化学を単に便宜的に炭素化合物の化学とするのは不適切である。有機化合物としての特性は炭素・水素結合を持った分子にあらわれるから、物質発展の中の一段階として、有機化合物を炭素・水素結合をもつ化合物であると定義すべきものと考えられる。

この論題は自然科学の分類という大きな問題の一部であり、自然認識の仕方とも関っている。考察がなお不十分で不適切な点が無しとしない。問題点の指摘など大方の御教示をお願いします。

文献および註

- 1) 竹林松二, 化学史研究, **1984**, 156.
- 2) A. L. Lavoisier, *Traite de chimie* **1**, p, 209 (189) .
- 3) J. J. Berzelius, *Lehrbuch der Chemie* **1**, p, 544 (1817) .
- 4) J. J. Berzelius, *ibid.*, 3 Aufl. Bd **VI** , p, 1 (1927) .
- 5) F. Wohler, *Pogg. Ann.*, **13**, 253 (1928) .
- 6) J. B. A. Dumas and J. von Liebig, *C. r.*, **5**, 567 (1837) .
- 7) A. Kekule, *Lehrbuch d. Org. Chem.*, **1**, p, 10 (1866) .
- 8) C. Schorlemmer, *The Rise and Developement of Organic Chemistry*, p88 (1894) .
- 9) G. W. Wheland, *Advanced Organic Chemistry*, p, 4 (1949) .
- 10) Yu. A. Zhdanov, 訳, 化学の領域, **7**, 512; この問題について多くの考察がなされている。

On the Object of Organic Chemistry

Ichiro SHIMAO

The definition of organic chemistry is examined in relation of the classification of natural science. Organic compounds have a close relation with organism, and in general are thermally more unstable than inorganic compounds. Auther defines organic chemistry as the chemistry of compounds having carbon-hydrogen bond in view of the structure.

〔英文和訳〕

有機化学の対象について

嶋 尾 一 郎

自然科学の分類の関点から有機化学の定義を考察した。有機化合物は生物と密接な関係があり、また一般に無機化合物より熱的に不安定である。著者は有機化学をその構造から見て炭素・水素結合を持つ化合物の化学と定義する。

(1985年10月31日受理)

A l－M g合金のセレーションに対する種々な因子の影響

池野 進，多々 静夫

1. 結 言

ある種の合金を引張り変形すると，その荷重－伸び曲線が揺らぐ現象（セレーション）がみられ，一般にはserrated yield, repeated yielding, serrated flowなどと呼ばれるばあいもある。この現象は古くから知られており研究，報告も数多い¹⁾。

セレーションは種々の因子によりその形状が大きく変化することもよく知られている²⁾。セレーションの整理は，その性格上どうしても形状から判断せざるを得ないため，同一形状を取る型についての機構を説明する事になり，統一して説明できるモデルはいまだに無い。

現段階では低温変形で生ずるセレーションは形状変化が少ないこと，出現する温度範囲が広いことなどから，研究対象として取り上げ易く，その機構はほぼ明らかとなっている³⁾。しかし，変形温度の高い領域でのセレーションについては，発生機構はもとより，その発生する条件さえ殆ど整理がなされていない。

そこで，本研究ではセレーションの生ずる典型的なA l－M g合金において，様々な形状のセレーションの発生する領域を明らかとし，その発生に対する機構を検討した。

2. 実験方法

Specimen	Mg(wt%)	A l
A l－0.5wt%Mg	0.46	bal.
A l－1.0wt%Mg	1.04	bal.
A l－1.5wt%Mg	1.24	bal.
A l－2.0wt%Mg	2.22	bal.
A l－3.0wt%Mg	3.06	bal.
A l－5.0wt%Mg	4.90	bal.
A l－7.0wt%Mg	7.10	bal.

表1 化学分析値

試料は表1に示すごとき成分のものを用いた。作製に用いたA l及びM gのインゴットはそれぞれ99.99%純度であった。

引張り試験片は平行部長さ18mm，幅6mm及び，厚さ0.8mmの板状とした。引張り試験は島津製オートグラフD S S 5000型で行った。

用いたひずみ速度範囲は 9.52×10^{-2} から 9.52×10^{-6} / s の範囲とし，変形温度範囲は－196～300℃とした。

3. 実験結果

3. 1 種々のセレーションの発生領域

本合金にみられる種々のセレーションを形状的特徴から図1に示すごとくA，B，Cと大別する。A型の特徴は最も低い変形温度領域で発生し，

1. 荷重－伸び曲線が揺らぐような形態を持つ。

2. 変形温度の上昇と共にその発生し始めるひずみ量が小さくなる。
3. 通常のリュウダース帯のごとくセレーションと共に試験片の肩部から肩部へと不均一変形が伝播する。

一方、B型セレーションの特徴はA型よりも高温で発生し、

1. 大きく、明瞭な荷重降下を伴ってセレーションが生じる。

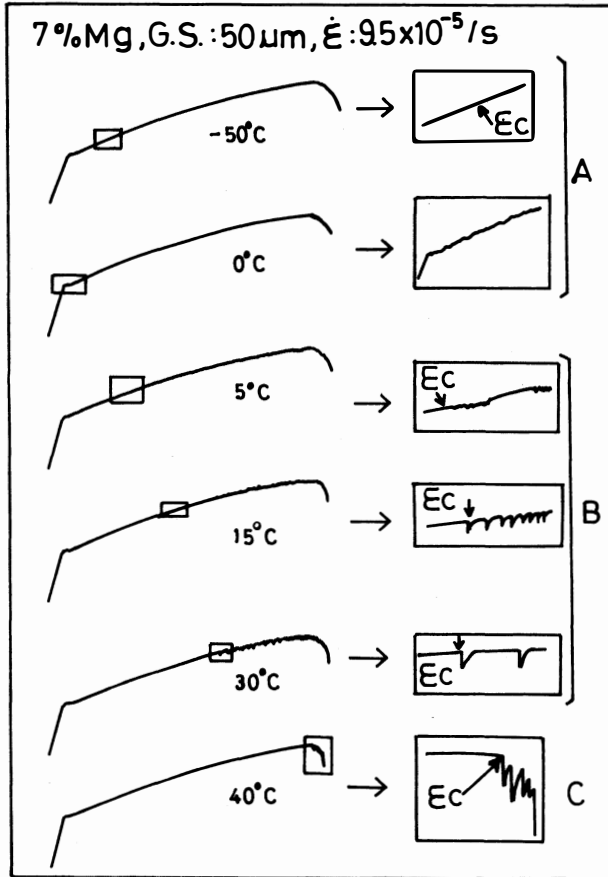


図1 様々なセレーションの形状

により、セレーションの発生する領域がどのように変わるかを見たのが図2である。既に述べたごと

2. 変形温度の上昇と共にその発生し始めるひずみ量が大きくなる。

3. 一つの荷重降下と共に一本のリュウダース帯が走る。

また、C型セレーションの特徴は最も高温領域で発生し、

1. 大きく、明瞭な荷重降下を伴ってセレーションが生じる。

2. 変形温度の変化ではその発生し始めるひずみ量がほとんど変わらない。

3. 一つの荷重降下と共に一本のリュウダース帯が走るが、その走る場所はほぼ同一箇所であり、局部収縮が最も激しい部分に局限される。

ここでは、AとB型の間には明瞭な境界が捕らえ難いため、明らかなB型と分かるまでのセレーションをA型に区分した。

まず、変形温度とMg濃度

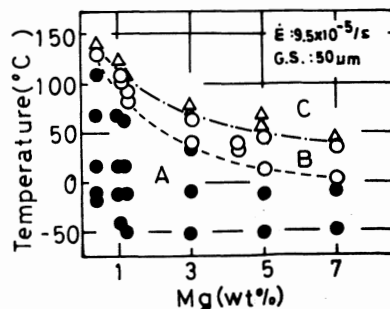


図2 各セレーションに及ぼす変形温度の影響

く、いずれの濃度の合金においても変形温度が高くなると共にAからB、Cへと順にセレーションの形状が変化している。また、B及びC型セレーションの発生する温度領域はMg濃度の増加と共に低温側へ移行し、同時にB型の発生領域が広がっている。

通常の変形において温度と逆の相関を持っているとされているひずみ速度について調べたのが図3である。図は変形温度が室温の時の結果である。相対的にひずみ速度が速いとA型が発生し易く、また、Mg濃度が大きいほどB型が比較的大きいひずみ速度で発生しており、セレーションの形態にお

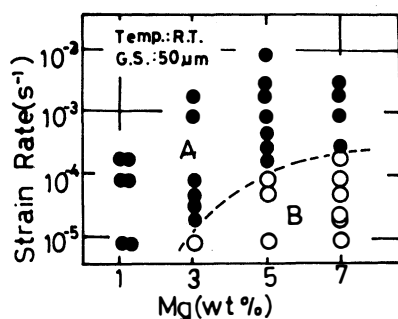


図3 各セレーションに及ぼすひずみ速度の影響

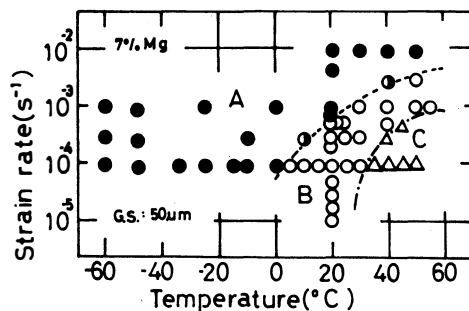


図4 各セレーションに及ぼすひずみ速度と変形温度の影響

いても温度との逆の相関がみられるように思われる。

そこで、変形温度とひずみ速度の関係を調べた一例を7%Mg合金において図4に示す。図から分かるように、変形温度が高くまたひずみ速度が遅いほどC型が発生し易く、変形温度が低くひずみ速度が速くなると共にBからA型へと変化している。

これらの因子のほかに、本実験結果では結晶粒度による変化も見出された。その結果を図5に示す。どの濃度の合金においても、結晶粒度が大きくなるとA型セレーションが発生することが分かった。

この様に、A、B及びC型とセレーションを形状から大別して整理すると比較的良好に発生領域が整理でき、またそれぞれの因子に相関があることが明らかとなった。

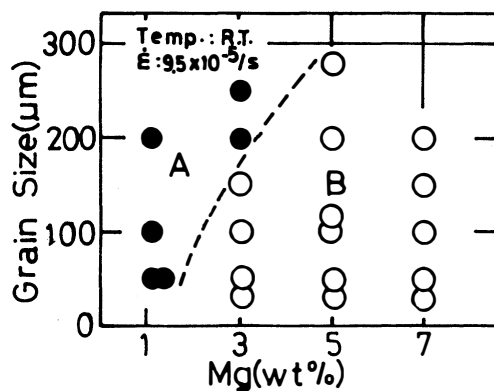


図5 各セレーションに及ぼす結晶粒度の影響

3.2 セレーションの発生し始めるひずみ

既に報告しているが、7%Mg合金においては結晶粒度が異なるとAとB型で発生し始めるひずみの挙動に大きな違いがみられた。今回の実験でMg濃度が低くなっても同様な傾向が認められた。その一例を図6に示すが、この図は3及び1%Mg合金におけるA型セレーションの結果であり、いずれの合金においても、結晶粒度が大きくなっても発生し始めるひずみ(ϵ_c)と温度の間に直線関係が認められる。そして結晶粒度が大きくなると共に発生し始めるひずみは大きくなっている。一方、B型セレーションにおい

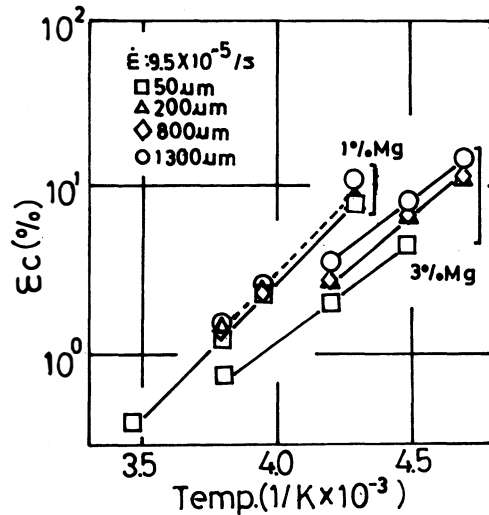


図6 A型セレーションの発生ひずみに対する結晶粒度の影響

ては、図7、8に示すごとく、A型とは逆に結晶粒度が大きくなると発生し始めるひずみが小さくなり、非常に大きい結晶粒度では変形温度によらずほぼ一定となっている。

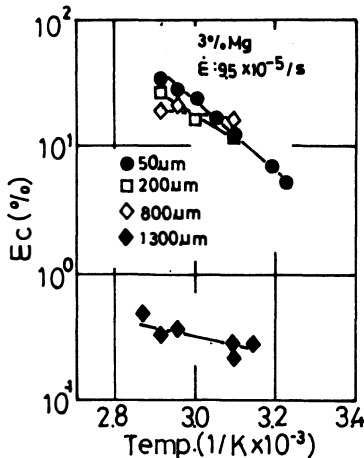


図7 3%Mg合金におけるB型セレーションの発生ひずみに対する結晶粒度の影響

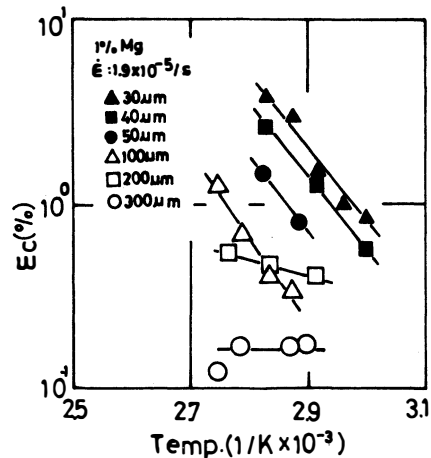


図8 1%Mg合金におけるB型セレーションの発生ひずみに対する結晶粒度の影響

4. 考察

4.1 A型セレーション

通常セレーションは塑性変形により導入される転位の平均速度と空孔の助けを借りて拡散移動する溶質原子の速度が等しくなったときに溶質原子の固着雰囲気形成され、その固着雰囲気から転位が離脱するときに荷重の降下が生ずることにより発生すると考えられている。⁴⁾ もしそうだとすると、セレーションの発生に対し次ぎのごとく関係が導き得る⁴⁾。置換型固溶体合金の溶質原子の拡散係数Dは

$$D = a^2 \nu z C \exp(-E_m / kT) \dots (1)$$

で与えられる。ここで a は格子定数, ν はデバイ振動数, z は配位数, C_v は原子空孔濃度, E_m は原子空孔移動の活性化エネルギー, K はボルツマン定数, T は絶対温度である。

応力場を移動する溶質原子の拡散速度は Einstein の関係式より

$$V_i = DF/KT \quad \cdots(2)$$

で与えられる。ここで V_i は溶質原子の移動速度, F は転位と溶質原子の相互作用力である。

式(1), (2)より

$$V_i = (a^2 \nu F/KT) C_v \exp(-E_m/KT) \quad \cdots(3)$$

ここで原子空孔濃度 C_v のうち熱平衡による空孔濃度は塑性変形によって形成される空孔濃度に比べて、極めて低いから、塑性変形によって形成された空孔だけを考慮にいと、その濃度は式(4)で与えられる。

$$C_v = B\epsilon^m \quad \cdots(4)$$

で取り、ここで B 及び m は定数である。従って式(3)は

$$V_i = (a^2 \nu FB/KT) \epsilon^m \exp(-E_m/KT) \quad \cdots(5)$$

となる。

一方ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ と転位の動く平均速度 V_d との関係は

$$\dot{\epsilon} = \rho b V_d \quad \cdots(6)$$

で表される。ここで ρ は可動転位密度, b はバーガースベクトルである。今 $V_i = V_d$ のときにセレーションが起こるとすると、式(5), (6)より

$$\dot{\epsilon} = (\rho b a^2 \nu FB/KT) \epsilon^m \exp(-E_m/KT) \quad \cdots(7)$$

となる。また、可動転位密度 ρ は

$$\rho = N\epsilon^\beta \quad \cdots(8)$$

で表され、 N 及び β は定数である。今、 $a^2 \nu NbFB/K = A$ (定数) と置くと次の式が成り立つ⁵⁾。

$$\dot{\epsilon} T = A \epsilon c^{m+\beta} \exp(-E_m/KT) \quad \cdots(9)$$

ここで ϵc はセレーションの発生し始めるひずみである。今、この式から $\log \epsilon c - 1/T$ プロットをして得た活性化エネルギーを表 2 に示す。

Activation Energy E_m (eV)							
Specimen	0.5wt%Mg	1.0wt%Mg	1.5wt%Mg	2.0wt%Mg	3.0wt%Mg	5.0wt%Mg	7.0wt%Mg
(Grain Size)							
20 μm	—	—	—	—	—	—	0.24
50 μm	0.33	0.33	0.35	0.28	0.24	0.24	0.24
200 μm	—	0.33	—	—	0.24	—	0.24
800 μm	—	0.33	—	—	0.24	—	0.24
1300 μm	—	0.33	—	—	0.24	—	0.24

表 2 A 型セレーションの活性化エネルギー

表から分かるように、 $0.24\text{eV} \sim 0.33\text{eV}$ という値であり、Al 中における原子空孔の拡散に要する値とほぼ等しい²⁾。このことから、A型セレーシヨンの発生は移動転位の溶質原子雰囲気による固着と離脱が繰り返されることによるいわゆる動的歪時効として理解され得る。従って、変形温度の上昇と共にセレーシヨンの発生ひずみが小さくなるのは、変形温度の上昇と共に溶質原子の拡散が活発となり、塑性変形により導入される空孔の助けが小さくても拡散速度がセレーシオン開始条件を満足するほど大きくなるためである。また、結晶粒度が大きくなると発生が遅れるのは、結晶粒度が大きくなると導入される転位量がちいさくなるため、セレーシオンが発生するためにより大きな変形量が必要となるためであろう。

4. 2 B型セレーシオン

この型のセレーシオンはA型とはことなり、変形温度の上昇と共に発生するひずみが大きくなるから、(3)式にしたがって解析すると活性化エネルギーが負となってしまうため、従来の機構がまったく当て嵌まらないものである。

別報^{5), 6)} において我々はこの型のセレーシオンが鉄合金におけるごとくりューダース帯の挙動として理解し得ることを報告した。すなわち粒界に堆積する転位群の応力集中により、隣接する結晶粒の転位が励起され雪崩のごとく急激に新しい転位群が活動することからりューダース帯が発生し、荷重-伸び曲線上にマクロ的なセレーシオンが発生するのである。従って、B型セレーシオンの結晶粒度依存性は非常に大きい。結晶粒度が非常に大きく、甚だしい場合にはB型セレーシオンは発生しない事になる。図7, 8にみるごとく、いずれのMg濃度合金においても結晶粒度が大きい場合にはセレーシオンの発生ひずみが変形温度によってはほとんど変化せず、B型セレーシオンがみられなくなる事はこの考え方を裏付けている。

しかし、りューダース帯の発生のみではなぜB型セレーシオンの発生が変形温度の上昇と共に遅れるのかが説明困難である。これに対しては、A型セレーシオンの変形温度依存性から考えていかなくてもならない。すなわち、変形温度の上昇と共に溶質原子の拡散速度が速くなり、移動転位をより低ひずみで固着することから、セレーシオンの発生はより低ひずみになっていき、最終的には塑性変形の初期からセレーシオンが発生する。より高温となり、溶質原子の拡散速度がさらに速くなると、変形の初期で転位は十分強固な溶質原子の固着雰囲気に捕らえられ、固着雰囲気を引き摺ったまま移動する。これが変形により導入されている転位のセルなどの障害で停止するとそこで集中応力が生じ新しい転位群が固着雰囲気に捕らえられないほどの高速で活動する。この転位群が粒界にぶつかり更に大きな応力集中を粒界に加えることから、マクロ的なりューダース帯が生ずるほどの局所的な変形が発生する。これがB型セレーシオンの発生である。従って、より高温となると溶質原子の固着雰囲気がさらに強くなり、セレーシオンが発生するのにより高応力(すなわちより高ひずみ量)が必要となるために、セレーシオンの発生が変形温度の上昇と共に高ひずみ側に移行するのである。

4. 3 C型セレーシオン

B型セレーシオンよりも更に高温で生ずるこの型については、機構的にはB型とほとんど差異はないと考えられる。但し、あまりにも高温であるために、転位の移動速度が溶質原子のそれよりも甚だしく遅く変形の後期にいたっても強固な固着雰囲気がはずれない。固着雰囲気からはずれるためには転位の移動速度がいっそう速くならなければならない。この条件は試料の局部収縮により生ずる。すなわち、局部収縮が生じたときには顕著な断面収縮から、その部分の歪み速度が速くなり、固着雰囲気から離脱する転位群が生まれる。こう考えるとC型セレーシオンが常に局部収縮が生じた後に発生し、ほとんどその発生するひずみ量が一定であることの説明ができる。

5. 結 言

Al-Mg合金のセレーションについてその発生する温度、ひずみ速度、溶質濃度、結晶粒度の各因子における発生領域及び発生因を調べた。得られた結果を要約すると次のごとくである。

1. 低温領域で生ずるA型セレーションはひずみ速度が速く、溶質原子濃度が低く、また結晶粒度が大きいほど発生しやすかった。

2. 中温領域で生ずるB型セレーションはA型とは逆にひずみ速度が遅く、溶質濃度が高く、また結晶粒度が小さいほど発生しやすかった。

3. 最も高温で生ずるC型セレーションは常に局部収縮が生じて後発生した。

4. A, B, C型ともにその発生は溶質原子と転位との相互作用で考えられ、いずれも溶質原子による固着雰囲気から転位が離脱するときに生ずると考えられた。しかし、B型セレーションは結晶粒界における堆積転位の応力集中がなくては発生しないことも明らかとなった。

参考文献

- 1) 例えば
J. Caisso and J. Guillot: Mem. Sci. Rev. Met., **59**, 395 (1962)
- 2) 例えば
W. Charnock: Phil. Mag., **8**, 615 (1968)
- 3) A. H. Cottrell: Phil. Mag., **44**, 829 (1953)
- 4) K. Matsuura, T. Nishiyama and S. Koda: Trans. JI M, **10**, 429 (1969)
- 5) S. Miura and H. Yamauchi: Trans. JIM, **13**, 82 (1972)
- 6) 池野進, 渡辺徹也, 多々静夫: 日本金属学会誌, **47**, 231 (1983)
- 7) 池野進, 上谷保裕, 多々静夫: 日本金属学会誌, **48**, 1163 (1984)

Effects of various factors on serrated yield in Al-Mg alloy.

Susumu IKENO, Shizuo TADA

In order to investigate the effects of various factors on serrated yield, tensile tests were performed on Al-0.5~70 wt%Mg alloys.

Three type of serrated yield named Type A, B and C were distinguished.

The values of activation energy for Type A serrated yield were found to be 0.24~0.33 eV, which were independent on grain size.

Type B serrated yield was appeared at middle temperatures, and Type C serrated yield at higher temperatures.

The mechanism for onset of both B and C Type serrated yield were explained qualitatively as the propagation of lüders band due to stress concentration at grain boundary.

〔英文和訳〕

Al-Mg合金のセレーションに対する様々な因子の影響

池野 進, 多々 静夫

Al-0.5~7.0wt%Mg合金のセレーションに対する種々の因子の影響を引張り試験により調べた。その結果、セレーションはA、B及びC型の3種類に大別された。

A型セレーションの活性化エネルギーは0.24~0.33 eVであり、結晶粒度によっては変化しなかった。

B型セレーションは中間温度範囲で生じ、C型セレーションは最も高い温度領域で生じた。B及びC型セレーションはいずれも結晶粒界における堆積転位の応力集中によりリュース帯が伝播する事により生ずると定性的に説明された。

(1985年10月31日受理)

玄米の乾燥における輸送現象（１） —実験的研究—

山口 信吉, 若林嘉一郎

緒 言

乾燥過程および乾燥後の貯蔵過程における玄米の内部応力を求めて乾燥割れ機構を追求するに当り、同過程における輸送現象（熱と物質の移動現象）の解明が求められる。すなわち、熱応力解析のために温度分布の変化が必要であり、水分差応力（粒内の不均一な含水率分布に起因する応力）解析のために含水率分布の変化が必要である。

本報（１）では、玄米の薄い層の乾燥（層の厚さの影響が無視できるほどの薄い層）に関する基礎実験の結果によって、物質（水分）移動機構を基本的に検討する。この結果に基づいて（２）では、熱と物質の移動現象を解析的に検討する。

１．実験方法

１．１ 実験試料

収穫後のもみ（品種：ホーネンワセ）を乾燥することなく高い含水率の状態（含水率 $w=0.33\text{kg/kg(d.s.)}$ 程度）で低温貯蔵（ $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ ）した。そのもみのもみがらを指でていねいに除去し、割れない整粒を選んで玄米試料とした。もみがら除去作業では、玄米に傷をつけないようにとくに注意した。玄米試料は所要の含水率に調整したのち、実験に使用するまで再び低温貯蔵した。

１．２ 実験装置および方法

乾燥実験装置の概要を図１に示す。

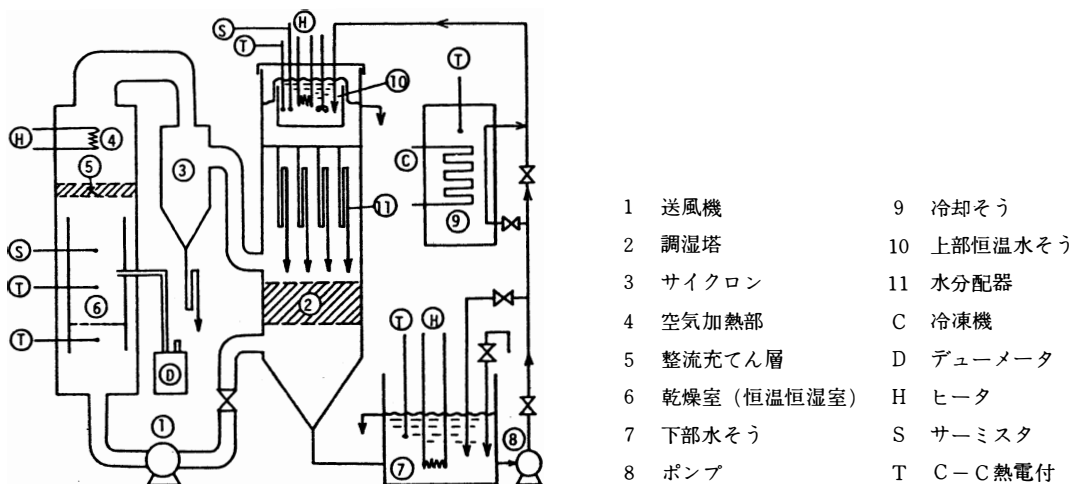


図１ 乾燥実験装置の概要

送風機①で圧送された空気は、調湿塔②で一定条件の水と向流に接触し、サイクロン③で同伴水滴と分離されて空気加熱部④に入る。そこで一定温度に加熱された空気は整流充てん層⑤を通過し、恒温恒湿の乾燥室⑥に導かれたのち、再び送風機に戻る。調湿塔②で空気と接触した水は水槽⑦に貯えられたのち、ポンプ⑧を経て調湿塔頂部の恒温水槽⑩に送られる。水の冷却が必要な場合は冷却槽⑨内に配管された管路が開かれる。

恒温恒湿の乾燥室⑥付近は2重ダクトで構成されており、内側ダクト（乾燥室）の断面は20×20cmの正方形をなし、外側ダクトとの間に5cmの間隙がある。ダクトの一面に2重の戸口が設けられており、そこから玄米試料を乾燥室に入れて乾燥し、乾燥中の試料重量を測定する場合、同じ戸口から試料を取り出してすみやかに料量した。乾燥中は2重の戸口は密閉された。

装置には全体的に3～5mmの厚さの断熱材（牛毛フェルトまたはガラス繊維）を巻き付け、乾燥室付近の断熱はとくに嚴重にした。長時間（4日間程度以上）の実験中に外気温度の変動が乾燥室の空気条件に少なからず影響を与えるので、エアコンを導入して実験装置を設置してある実験室内の温度を調整した。

2. 実験結果

2. 1 乾燥実験中における試料重量測定法に関する実験結果

実験装置の乾燥室を流れる空気の条件を温度 $T_f = 35^\circ\text{C}$ 、関係湿度 $\varphi = 34\%$ 、流速 $u_f = 1.5\text{m/s}$ に設定した。初期含水率 w_i を 0.25kg/kg(d.s.) に調整した約200粒の玄米試料を金網製の箱（底面40×40、深さ10mm）に並べ、それを乾燥室に入れて乾燥を開始した。適当時間間隔（0.5, 1.0, 1.5時間など）ごとに試料をとり出してすみやかにその重量を測定し、測定後直ちに乾燥室に戻した。この操作を試料の重量変化が認められなくなるまで（40時間程度以上）繰り返したのち、試料を $135 \pm 3^\circ\text{C}$ に設定してある別の電気定温乾燥器内で24時間乾燥して絶対重量を決定した。その絶対重量に基づいて乾燥基準の含水量 w [kg/kg(d.s.)] を求めた。この実験をA実験と呼ぶことにし、その結果を図2に○印で示した。

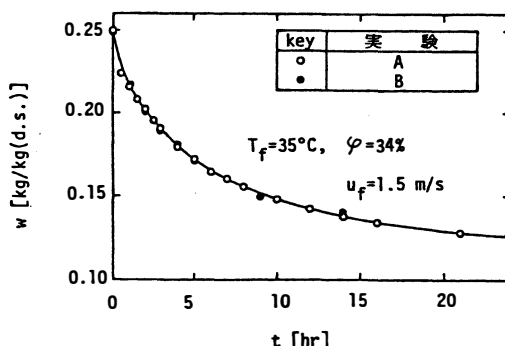


図2 試料重量測定法と含水率変化曲線

A実験における重量測定には25～40秒の時間を要し、測定室の室温は10～17℃、絶対湿度は0.008～0.011kg/kg(d.s.)程度であった。このA実験では、秤量のために試料を乾燥室からとり出すことによって、連続して乾燥する場合にくらべて測定値に誤差を生じる恐れがある。その影響を調べるため、次に述べるB実験を行い、両実験で得られた含水率変化を比較することにした。

A実験と同条件の数個の玄米試料を同条件の乾燥室に入れて乾燥し、試料ごとにあらかじめ決められた時間（1, 2, …, 24時間）だけ連続して乾燥（途中でとり出すことなく）した。その時間の乾燥終

了後の試料重量を測定し、電気定温乾燥器（ $135 \pm 3^\circ\text{C}$ ）に入れて絶乾重量を測定した。この実験をB実験と呼び、その結果を図2に●印で示した。

図2においてA実験（○印）とB実験（●印）の結果はほぼ一致しており、A実験の誤差は無視してよいことがわかる。これより、以後の含水率変化測定実験では、操作の容易なA実験の手法を採用することにした。

2. 2 薄い層の乾燥に関する検討結果

薄い層の乾燥とは、堆積粒子全体が送入空気とほとんど変わらない温度と湿度の空气にふれている状態における通気乾燥のことである。この状態は一般に粒子層が薄いとされ易いが、必ずしも寸法的に薄いということではなく、粒子量の割合に比べて空気量が多く、空気速度が乾燥特性に影響を与えない場合のことである。本報では、玄米の乾燥における輸送現象を基礎的に追求するため、薄い層の乾燥実験を行うこととし、まず、上述の条件の成立を確かめた。

乾燥空气の条件を $T_f = 35 \sim 36^\circ\text{C}$ 、 $\phi = 34 \sim 35\%$ 、 $u_f = 0.5\text{m/s}$ に設定し、玄米の初期含水率 w_i を 0.24kg/kg(d.s.) に調整した。玄米試料の1つ（約200粒、4.5g）を全網製の箱に単粒子層（粒が相互に重ならない状態）に並べ、他の1つ（約600粒、14g）を3粒子層に並べて乾燥し、両試料の含水率変化を測定した。

実験の結果を図3に示す。図中の○印および●印のプロットはそれぞれ単粒子層および3粒子層の

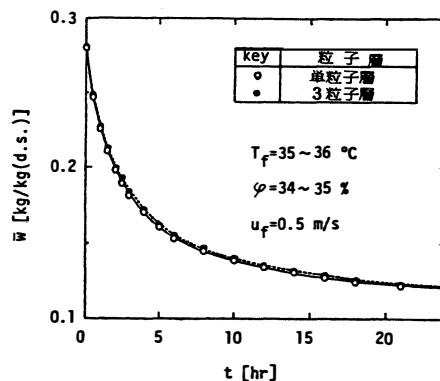


図3 単粒子層と3粒子層における乾燥曲線

漸定値を表すものであり、両値はほぼ一致している。すなわち、両層とも薄い層の条件を満たしているといえる。この結果より、本研究では空気流速を 0.5m/s 以上にとり、3粒子層以下の深さの層を用いて実験を行うことにした。

2. 3 含水率変化に及ぼす空気流速の影響に関する検討結果

乾燥空气の温度（ $T_f = 35 \sim 36^\circ\text{C}$ ）と湿度（ $\phi = 32 \sim 35\%$ ）を一定とし、空気流速を変えた場合（ $u_f = 0.5, 1.1, 1.9, 2.7\text{m/s}$ ）の含水率変化を測定した。同一条件の玄米粒子群（ $w_i = 0.32 \sim 0.33\text{kg/kg(d.s.)}$ ）を無作為に200粒ずつに分け、各試料を単粒子層に並べて乾燥した。

長時間（40時間程度）乾燥を続けると含水率変化は認められなくなり、その値を平衡含水率 w_e とみなすことにした。これより、無次元含水率 $\bar{W} = (\bar{w} - w_e) / (w_i - w_e)$ を算出し、それと乾燥時間 t との関係を図4に示した。ここに、 \bar{w} は粒内平均含水率（実測される含水率）である。

図4によると、 $0.5 \sim 2.7\text{m/s}$ の範囲で4段階に変えられた空気速度の条件におけるプロットがほぼ1本の曲線で表され、この範囲では空気速度の変化が玄米の乾燥特性に影響を与えないと認められ

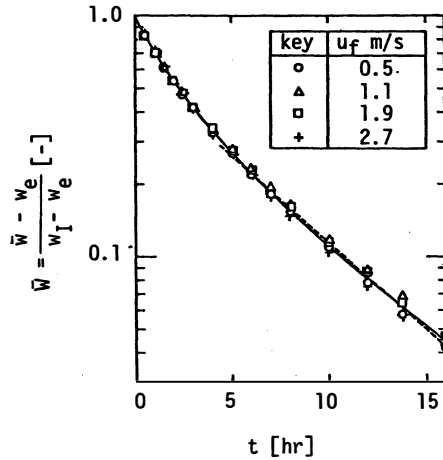


図4 空気流速の異なる条件での乾燥曲線

る。これは小麦層に関するHenderson ら¹⁾の実験結果と一致する。この結果は、玄米や小麦粒の乾燥における物質（水分）移動の支配的抵抗は粒子内部にあり、空気側の抵抗は無視小であることを示すものである。すなわち、乾燥条件一定の場合、玄米粒表面の含水率は平衡含水率 w_e に保たれると考えてよいことになる。

3. 玄米粒内水分の有効拡散係数

3. 1 有効拡散係数の定義

図4において、乾燥開始後ある程度時間が経過すると（図の場合6時間程度）、減量曲線は直線的になっている。これは、粒内水分が含水率 w の勾配に比例して拡散則に従って移動すると考えてよいことを示唆するものである。すなわち、 r 座標方向への水分流束 N_w [kg/m²h] は次のように表される。

$$N_w = -(D/\nu) (\partial w / \partial r) \quad (1)$$

ν は玄米の比容積 [m³/kg(d.s.)] であり、ここでは乾燥収縮を無視してそれを定数とみなすこととし、著者らの測定値³⁾ ($\nu = 0.672 \times 10^{-3}$ m³/kg(d.s.)) を用いる。 D は有効拡散係数 [m²/h] であり、上式はその定義式でもある。

3. 2 有効拡散係数推定法（だ円体に関する伝熱問題の近似解の応用）

玄米のような不定形状の物体に関する非定常伝熱問題を取り扱うに当たり、Smith ら²⁾はその物体の形状を次のようにしてだ円体に近似することを提案している。物体の中心を通り、中心から物体の表面までの最短距離をその物体の代表径 ℓ とする。物体内にその ℓ を含んで直交する2断面を想定し、最大断面の面積を S_A 、最小断面の面積を S_B とおく。2 ℓ を短径とし、 S_A と等しい面積をもつだ円の長径を2 ℓ_A 、 S_B と等しい面積をもつだ円の長径を2 ℓ_B と表す。次に、 $\ell_A/\ell = S_A/\pi\ell^2 = A$ 、 $\ell_B/\ell = S_B/\pi\ell^2 = B$ において、次式によって形状指数 G [—] が定義された。

$$G = \frac{1}{4} + \frac{3}{8A^2} + \frac{3}{8B^2} \quad (2)$$

最初、内部温度が一様に T_i であるだ円体を一定温度 (T_f) の流体中に入れ、表面から均等に熱が移動するという非定常伝熱問題に関しては、その解析解は見出されていない。Smithらは、特殊な形状の物体（無限平板、無限円柱、球）の場合における同様な非定常伝熱問題の解析解の特徴を調べ、その結果を応用してだ円体に関する近似解法を示している。その近似解は、比較的長時間経過後に次のように表されるというものである。

$$\frac{T - T_f}{T_i - T_f} = C_1 \exp(-M_1^2 F_0) \quad (3)$$

上式の C_1 は物体の形状に関する定数であり、 M_1^2 はビオ数 B_i と形状指数 G の関数 ($M_1^2 = f(B_i, G)$) である。その関数関係をSmithらはノモグラフで与えているが、だ円体内部の伝熱抵抗に比べて流体側のそれが無視小である場合、次のようになる。

$$M_1^2 = G\pi^2 \quad (4)$$

本研究では、上述のSmithらの伝熱問題の解法を乾燥問題に応用し、空気側物質移動抵抗を無視小とにおいて（すると $M_1^2 = G\pi^2$ となる）、比較的長時間後における玄米粒の平均含水率 \bar{w} を次式で表すことにした。

$$\bar{W} = \frac{\bar{w} - w_e}{w_i - w_e} = C_1 \exp\left(-G\pi^2 \frac{Dt}{\ell^2}\right) \quad (5)$$

図4のように $\ln \bar{W}$ 対 t の関係をプロットすれば、次のようにして有効拡散係数 D が求められる。 t の比較的大きい範囲（それは \bar{W} の小さい範囲であり、その範囲は球に関する解析結果より $\bar{W} < 0.3$ 程であることがわかる）におけるプロットを代表する直線を引き、その勾配 K を求める。粒子の寸法を測定して ℓ と G を求めれば、式(5)より得られる次式で D を算出することができる。

$$D = -K\ell^2 / G\pi^2 \quad (6)$$

3. 3 有効拡散係数と相当半径の決定

式(6)によって玄米の有効拡散係数を求めるに当り、玄米粒の長さ、幅および厚さをそれぞれ ℓ_A 、 ℓ_B および ℓ とみなすことにし、それらを測定することにした。含水率を0.31、0.22および0.18kg/kg(d.s.)に調整した玄米整粒を各30粒（合計90粒）選び出し、各粒の ℓ_A 、 ℓ_B および ℓ をデジタルゲージ（SONY-G50：読みとり精度0.02mm）で測定した。各含水率の玄米30粒についての測定値の平均値を求め、それを表1に示した。3水準の含水率における値（30粒平均値）をさらに平均した値を

表1 玄米粒（ホーネンワセ）の寸法および形状指数

moisture content [kg/kg(d.s.)]	diameters [mm]			diameter ratios [—]		geometry index [—]
	$2\ell_A$	$2\ell_B$	2ℓ	A	B	G
0.31	5.18	2.95	2.05	2.53	1.44	0.490
0.22	5.08	2.88	2.01	2.53	1.43	0.492
0.18	5.03	2.80	1.99	2.53	1.41	0.498
(average)	5.10	2.88	2.02	2.52	1.43	0.492

代表値として用いることにし、表の下欄に示した。これより、 $\ell = 1.01\text{mm}$, $G = 0.492$ とみなすことにした。

一方、図4において $t > 6\text{ h}$ のプロットを直線で結び（図の破線），その勾配 $K = -0.166\text{ h}^{-1}$ が得られた。これらを式(6)に入れると、 $D = 3.5 \times 10^{-8}\text{ m}^2/\text{h}$ と求められる。

玄米を半径 b なる球とみなすと、球の形状指数 G は明らかに 1.0 であるから、式(6)の右辺は Kb^2/π^2 と表される。これと式(6)の右辺が等しい（すなわち、左辺 D が等しい）とおくと、玄米の球相当半径 b は次式で与えられる。

$$b = \ell / \sqrt{G} \quad (7)$$

上式と、表1の値より、 $b = 1.44 \times 10^{-3}\text{ m}$ が得られる。

結 言

玄米の乾燥における輸送現象を追求するため、基礎的実験を行った。まず、玄米の減量測定法および薄い層の乾燥に関する実験法の合理性を確認し、乾燥特性に及ぼす空気流速の影響を調べた。また、玄米粒の寸法測定を行った。

実験結果に基づいて薄い層の乾燥過程における玄米粒内の水分移動現象を追求し、次に示す結果を得た。

(1) 玄米粒内の物質移動抵抗に比べて空気側の抵抗は無視小であり、乾燥中の粒表面は平衡含水率に保たれる。

(2) 玄米粒内の水分は含水率勾配に比例して拡散則に従って移動するとみなしてよい。

(3) 乾燥による含水率変化曲線より、粒内水分移動の有効拡散係数の近似的推定法を示し、その場合の玄米の球相当半径の求め方を示した。

(4) その推定法により、有効拡散係数 $D = 3.5 \times 10^{-8}\text{ m}^2/\text{h}$ 、相当半径 $b = 1.44 \times 10^{-3}\text{ m}$ が得られた。

使用記号

A, B	: だ円体の主軸径比, $A = \ell_A / \ell$, $B = \ell_B / \ell$	[—]
B_1	: ビオ数	[—]
b	: 相当半径	[m]
C_1	: 式(3), (5)の定数	[—]
D	: 有効拡散係数	[m ² /h]
F_0	: フーリエ数	[—]
G	: だ円体の形状指数	[—]
K	: $\ell_n \bar{W}$ 対 t のプロットの直線部分の勾配	[h ⁻¹]
ℓ	: だ円体の短主軸の半長 = だ円体の代表半径	[m]
ℓ_A, ℓ_B	: だ円体の長, 中軸の半長	[m]
M_1	: 式(4)で与えられる	[—]
N_w	: 物質移動流束	[kg/m ² h]
r	: 半径座標	[m]
T_f	: 乾燥空気温度	[°C]
t	: 時間	[h]

u_f	: 空気流速	[m/s]
v	: 玄米の比容積	[m ³ /kg(d.s.)]
\bar{w}	: 無次元含水率	[-]
w, \bar{w}	: 含水率	[kg/kg(d.s.)]
w_e, w_i	: 平衡含水率, 初期含水率	[kg/kg(d.s.)]
ϕ	: 乾燥空気の関係湿度	[%]

参考文献

- 1) Henderson, S.M., S.Pabis : J. Agric. Engng Res., 7, 85 (1962)
- 2) Smith, R.E., G.L. Nelson, R.L. Henrickson : Trans. ASAE, 10, 236 (1967)
- 3) 山口信吉, 若林嘉一郎, 細野八郎: 農業機械学会誌, 39, 179 (1977)

Transport Phenomena for Drying of Brown Rice Kernel (1) —Experimental Study—

Shinkichi YAMAGUCHI and Kaichiro WAKABAYASHI

Summary

In order to investigate the transport phenomena for drying of brown rice kernel, some fundamental experiments were carried out. The results obtained were summarized as follows:

(1) It could be considered that the mass transfer resistance in air flow was negligibly small as compared with that in the rice kernel, so that the moisture content on the surface of the kernel reached an equilibrium value with the drying condition.

(2) It could be assumed that the mechanism of moisture movement was given by a diffusion model based on the gradient of the moisture content in the kernel.

(3) It was shown that the effective diffusivity of the moisture in the kernel could be estimated by observing the drying curve and measuring the dimensions (length, width and thickness) of the kernel, and that an equivalent radius of the kernel could be also determined by the above experimental results.

〔英文和訳〕

玄米の乾燥における輸送現象 (1)

—実験的研究—

山口 信吉, 若林嘉一郎

要 約

玄米の乾燥における輸送現象を追究するため基礎的実験を行い、次の結果を得た。

(1) 空気流の物質移動抵抗は米粒内部の抵抗に比べて無視小であり、したがって粒表面の含水率は乾燥条件における平衡値になると考えることができる。

(2) 水分移動機構は粒内の含水率勾配に基づく拡散モデルで表現されるとみなせる。

(3) 乾燥曲線と粒の寸法（長さ、幅および厚さ）より粒の有効拡散係数が求まり、またそれらの測定値より粒の相当半径が決定されることを示した。

(1985年10月31日受理)

Si (100) - 2×1 面上における Ge 薄膜の初期成長過程

浅井 誠*, 上羽 弘, 龍山 智栄

1. はじめに

いろいろな半導体清浄表面や金属のOver Layer をもつ半導体表面の構造的、電子的性質についての広範囲な研究が精力的になされているが、半導体-半導体のヘテロ接合の接触面に関する研究は比較的少ない。しかしながら、GaAs 上での Ge 薄膜の初期成長過程^{1, 2)} や Si 上の Ge 薄膜の初期成長過程に関する研究は、³⁻¹⁶⁾ 半導体-半導体界面の構造や電子状態に関する基礎的な問題の他に、半導体デバイスの観点からも興味をもたれている。高速素子及び高効率光電変換素子用として優れている GaAs の格子定数が Ge の格子定数とほぼ同じであることから Si 基板上に Ge と GaAs を積層した GaAs/Ge/Si 構造について、最近活発に基礎的な研究が進められている。¹⁷⁾ 一方、Si や Ge はその表面構造や電子状態が最も詳しく研究されている代表的な半導体であり、超高真空中での Si 清浄表面への Ge 蒸着膜の初期成長過程の研究は、急峻な界面をもったヘテロ接合の形成という観点から興味をもたれている。例えば Narusawa ら⁹⁻¹¹⁾ は基板温度 350°C の Si (111) - 7×7 表面上に Ge を蒸着し、HISS (高速イオン散乱分光) の測定から Ge は 3 原子層程度まで層状成長し、それ以上では 3 次元的な島状核成長する、いわゆる Stranski-Krastanov タイプの成長様式であることを示した。350°C 以下の基板温度での成長の場合、Si-Ge 界面が急峻であることは EELS (低速電子エネルギー損失分光) でも示されている。^{6, 7)} また、清浄 Si (111) 表面は bulk 格子の 7 倍長周期をもついわゆる 7×7 超構造をとり、その表面に金属を数原子層蒸着した場合、金属の種類、被覆率、基板温度に依存して様々な超構造をとることが知られている^{18, 19)}。

一方、我々は Si (111) - 7×7 面上に Ge を蒸着し、LEED (低速電子線回折) 及び AES (オージェ電子分光) を用いて、Ge 蒸着膜の初期成長様式ならびに、蒸着膜への熱処理による効果について以下の結論を報告した^{12, 13)}。(i) Si 基板温度を 350°C にして Ge 薄膜を成長させると Si (LVV) AES 信号は Stranski-Krastanov タイプに支配されて減少する。すなわち、3 原子層まで層状成長し、そのあと 3 次元的な Ge の島を形成する。

(ii) Si (111) - 7×7 面上に 2 原子層の Ge が急峻にヘテロエピタキシーする時、(7×7) 超構造は (5×5) 超構造に変化する。

また、室温蒸着した Ge 薄膜の Coverage 及び熱処理温度に対する Ge on Si の様々な超構造の相図を決定した。しかし Si (100) 面上における Ge の成長様式については未だ明らかでないことが多い。

Si (100) 面および Ge (100) 面の清浄表面はともに 2×1 超構造を示すことが知られている¹⁸⁾。今回、Si (111) - 7×7 面上の Ge 薄膜と比較するために、Si (100) - 2×1 面上に Ge を蒸着し、同じように LEED, AES 分析器を用いてその性質を調べた。以下、室温及び、600°C 以下で加熱した Si (100) - 2×1 清浄表面上に Ge を超高真空中で数原子層蒸着し、Ge の蒸着量に対する下地 Si からの AES 信号強度の変化、LEED パターンの変化、及び蒸着後熱処理することによる Ge 蒸着膜の変化をやはり AES, LEED で観察し、Si (100) 表面における Ge の初期成長過程及び熱処理による効果を調べた結果について報告する。

* 現在、立石電気㈱

2. 実験方法

実験に用いた蒸着源, LEED/AES 分析器, 基板Si などの配置をFig. 1に示す。排気系は日本真

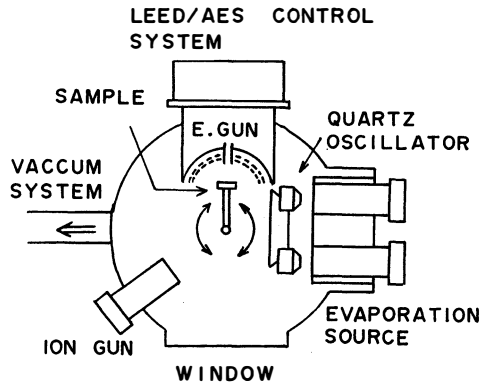


図1 LEEDおよびAES測定のための超高真空チャンバーの概観

空(株)製でロータリーポンプ, フォアライントラップ, ソープションポンプの組合わせによる荒引系と, イオンポンプ, ナタゲッターポンプからなり, 致達真空度は 6.7×10^{-9} Paである。LEED/AES 分析器はPHI製の4枚グリッドRGAタイプ(Retarding Grid Analyzer, 阻止電子場型)のものである。基板はマニピレーターによって回転させることができる。Si(100)基盤はn型で比抵抗は約400 Ω cmであり, 1200°Cの通電加熱によって清浄化を行った。基板の温度測定には白金-白金ロジウム熱電対とパイロメータを用いた。蒸着に用いたGeはn型で比抵抗約10 Ω cmであり, ウェーハーから棒状に切り出したものをタンタルフィラメントの通電加熱によって蒸発させて蒸着を行った。Geの蒸着量は基板Siの(LVV)-92eVオージェ信号の強度測定と水晶振動子膜厚モニター(日本真空製C R TM-1 C)を用いて見積った。Ge蒸着時の真空度は 6.7×10^{-8} Paであった。Ge蒸着時の基板温度は, 室温, 350°C, 600°Cで実験を行った。AESの測定は一次電子線のエネルギー1 KeV, ビーム電流10 μ Aで行った。基板温度が高いとオージェスペクトルに影響がでるため, また, オージェ測定, LEED観察はすべて基板温度を室温にもどしてから行った。

3. 実験結果と考察

3. 1 室温及び高温基板へのGeの蒸着

下地表面上に成長物質を蒸着成長させた場合, 蒸着量に対する下地からのオージェ電子信号(以後オージェピーク強度と記す)の変化を調べることによって蒸着膜の成長様式を知ることができる。^{24, 25)}

A) 単層成長の場合

たい積量が1層以下のとき蒸着時間を t として蒸着物質が下地表面を覆う割合を $S(t)$ とすると, そのとき得られるオージェピーク強度 I は,

$$\begin{aligned} I &= I_0 \left\{ 1 - S(t) \right\} + I_0 \cdot S(t) \exp \left(-\frac{d}{\lambda} \right) \\ &= I_0 \left[1 - S(t) \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{d}{\lambda} \right) \right\} \right] \end{aligned} \quad (1)$$

である。ここで I_0 は清浄下地表面からのオージェピーク強度で d は1層の厚さ, λ はオージェ電子の脱出深さである。(1)式からもわかるように, 一定の割合で蒸着原子が下地原子を覆う時, $S(t)$

は時間とともに増加し、強度 I も一定の割合で減少する。2 層目の成長に移ったときも 1 層で覆われた表面からのオージェピーク強度を I_1 とすれば (1) 式の I_0 を I_1 に書きかえればよく、やはり、 $S(t)$ が直線的に増加すれば、強度 I は直線的に減少する。下地物質が着物質で一様に覆われた時 (即ち $S(t) = 1$ の時) の強度は膜厚 nd に対して、次のように指数関数的に減少していく。

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{nd}{\lambda}\right) \quad (2)$$

ここで n は層の数である。

B) 核成長の場合

蒸着膜が核成長する場合、高さ n 層の核が下地表面を覆う割合を $S_n(t)$ とすると、強度 I は同様に次のように書くことができる。

$$I = I_0 \left\{ 1 - S_n(t) \right\} + I_0 S_n(t) \exp\left(-\frac{nd}{\lambda}\right) \quad (3)$$

核成長の場合、 n は十分に大きいので、(3) 式の第 2 項からの寄与はほとんど無視でき、強度 I は蒸着時間 t (蒸着量) に対して指数関数的には減少しないことがわかる。さらに蒸着量が増加しても、核成長の場合、下地を覆う割合は変化せず、核の高さだけが增大するので、強度 I の飽和現象が出現する。

Fig. 2 に室温に保たれた清浄 Si(100) 面上へ Ge を蒸着速度 $\sim 0.01 \text{ \AA}/\text{min}$ で蒸着したときの Ge

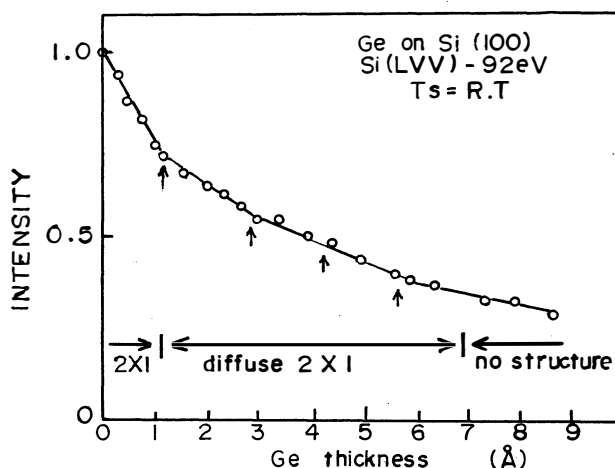


図2 Ge 蒸着膜厚に対する Si(LVV) オージェ信号強度の変化。ただし、強度 (I) は清浄 Si(100) - 2 × 1 の強度で規格化してある。また基板温度は室温で、蒸着速度は約 $0.4 \text{ \AA}/\text{min}$ である。

蒸着量に対する基板 Si からの (LVV) - 92eV オージェピーク強度の変化を示す。オージェピーク強度は清浄 Si(100) 表面から得られるオージェピーク強度に対して規格化されている。Ge 蒸着にともない下地 Si からのオージェ信号強度は直線的に減少し、オージェピーク強度 $I/I_0 = 0.40$ まで勾配の変化が 4 回見られる。この勾配を変えながらの直線的な減少は Ge 蒸着膜の層状成長を意味し、 $I/I_0 = 0.40$ の折れ線は 4 層目に相当する。Ge(100) 面の平均面間距離 $d = 1.4125 \text{ \AA}$ とすると、蒸着物質が層状成長したときの下地物質のオージェピーク強度を表わす (2) 式から、 $n = 4$ 。 $I/I_0 = 0.40$ を用いると、Si(LVV) - 92eV のオージェ電子の脱出深さは 6.2 \AA と見積られる。Si(111) 面上における脱出深さ $\lambda = 5.7 \text{ \AA}$ ^{12, 13)} との違いは、Si に対して、Si(100) 面では $6.7 \times 10^{14} \text{ atom}/\text{cm}^2$ と小さいためと思われる。ところで Ge の蒸着量は膜厚モニターを用いて測定したが、蒸着位置とセンサーの位置が異なるため、膜厚表示の値は正しい膜着量をあらわしていない。従って Fig. 2 にお

いて、 $I=0.40$ におけるGeの膜厚を4層 $=5.65\text{\AA}$ として補正した。以後の実験においても、同じようにして、膜厚表示の値を補正した。

一方、LEEDパターンは清浄Si(100)表面の (2×1) 構造がGeの増加に伴い乱れはじめ、4原子層 $(\sim 5.65\text{\AA})$ 以上の被覆率で無構造となる。これは、室温で蒸着されたGeはSi基板上でアモルファス層を形成するために、下地Siの (2×1) パターンは見づらくなり、4原子層以上のGe蒸着によって完全に (2×1) パターンは見えなくなる。

Fig. 3は基板温度を 350°C にして蒸着速度 $\sim 0.06\text{\AA}/\text{min}$ でGeを蒸着したときのSi オージェピー

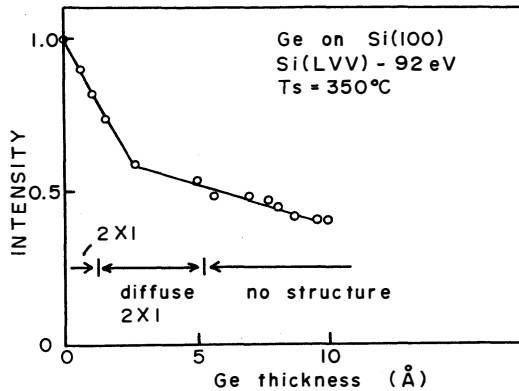


図3 図2に同じ。ただし、基板温度は 350°C 、蒸着速度は約 $0.06\text{\AA}/\text{min}$ である。

ク強度の変化を示す。強度は0.5付近まで直線的に減少し、そのあと飽和していることがわかる。このような飽和傾向はFig. 2の基板温度が室温の場合と異なり、3原子層以上では島状成長をしていることを示す。即ち3原子層までは1原子層毎に2次元的に層状成長し、それ以上では3次元的に島状成長する、いわゆるStranski-Krastanovタイプの膜成長をする。

この結果は基板温度 350°C のSi(111)- 7×7 面上でのGe薄膜の成長様式と同じである。

LEEDパターンは、Ge蒸着にともない (2×1) 構造は乱れ、約 5\AA のGe蒸着によって無構造とこれは3原子層以上でGeの島が形成され、その島の成長により、表面構造が乱され、見えなくなることを意味する。

Fig. 4は基板温度を 600°C にして蒸着速度 $\sim 0.02\text{\AA}/\text{min}$ でGeを蒸着したときのオージェ強度の

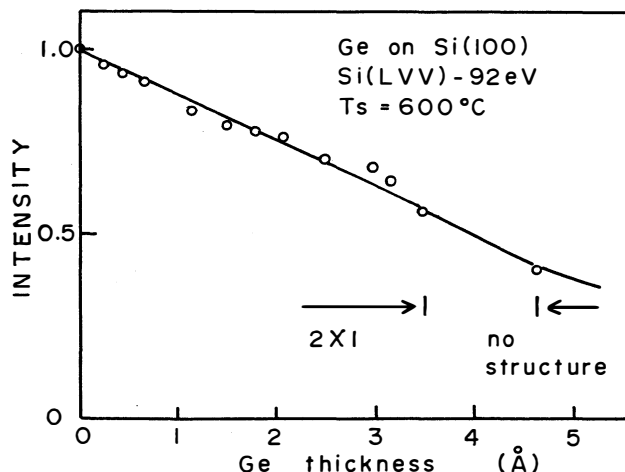


図4 図2に同じ。ただし、基板温度は 600°C 、蒸着速度は約 $0.02\text{\AA}/\text{min}$ である。

変化を示す。600℃という比較的高温であるが、強度は直線的に減少し層状に成長していることがわかる。基板温度が高いと Ge 原子の Si 基板上における付着量は減少し、室温蒸着時のと比べ膜厚表示の増加に対するオージェピーク強度の減少の割合は小さくなる。

LEED パターンは Ge $\sim 3.5\text{\AA}$ の蒸着まで鮮明な (2×1) パターンが見られたが、 $\sim 4.7\text{\AA}$ の蒸着によって無構造となった。このことから、3 原子層 ($\sim 4.2\text{\AA}$) まで層状に Ge 層が成長し、その Ge 層は (2×1) パターンを示すが、3 原子層以上で Ge が島状化し、そのために表面構造が乱され、LEED パターンが見えなくなるものと考えられる。Si (LVV) - 92eV オージェピーク強度の変化は $\sim 4.7\text{\AA}$ まで直線的な減少を示し、島状成長を意味するピーク強度の飽和は見られないが、この LEED パターンの変化から 3 原子層くらいまで層状に成長し、それ以上で基板温度 350℃ 蒸着のものと同様に Ge の島が形成され、島状成長をするものと思われる。また、3.2 の Ge 蒸着膜の熱処理による効果でも示すが、基板温度 600℃ で $\sim 4.7\text{\AA}$ 蒸着した Ge 薄膜を 650℃ で熱処理すると、3 原子層の Ge 被覆率に相当するオージェピーク強度になることから $\sim 4.7\text{\AA}$ 蒸着したときは、3 原子層以上で Ge が島状化しているものと思われる。

Fig. 5 は Figs. 2 ~ 4 で示してきた三種類の基板 (室温, 350℃, 600℃) 上で Ge 蒸着量に対するオージェピーク強度の変化を Ge 蒸着量 (単原子層単位) に対して片対数で表わしたものである。ここで実線は、Si のオージェ電子の脱出深さ λ を 6.2\AA として、(2)式から得られる理想的な層状成長のときのオージェピーク強度の変化である。これから、室温蒸着のものは層状成長し、350℃ 蒸着のものは 3 原子層付近から指数関数的な減少からはずれ、島状成長をしているのがわかる。600℃ 蒸着のものは蒸着量が少ないために島状成長の部分が見られないが、Fig. 4 の説明で記したように LEED パターンの変化などから、 4.7\AA 蒸着された Ge 薄膜は 3 原子層以上で Ge の島が形成されていると考えられる。

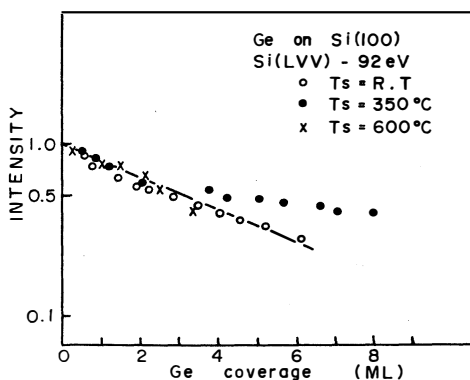


図5 Ge 蒸着量 (単原子層単位) に対する Si (LVV) オージェ強度の変化を対数プロットしたもの

3. 2 Ge 蒸着膜の熱処理による変化

Fig. 6 に室温で 6 原子層 Ge を蒸着した場合の熱処理による下地 Si からの (LVV) - 92eV オージェ信号強度 I/I_0 の変化を示す。熱処理時間は各温度でオージェ強度の増加が飽和するまで充分長い時間 (30分以上) かけて行なった。

オージェ強度 (Si - LVV) は 350℃ の熱処理によって強度の増加が見られ、400℃ から 600℃ の間の熱処理では 3 原子層に相当するところで飽和が見られる。また 650℃ の熱処理によって再び強度は増加して、2 原子層の被覆率に相当するところで飽和が見られる。

一方、LEED パターンは 650℃ の熱処理によって乱れていたが (2×1) 構造が現われた。650 ~ 750℃ の範囲の熱処理によって Si のオージェ強度は $I = 0.6$ 付近で一定であり、これは丁度 2 層の

Ge 膜に相当する。このことから 650℃ 付近から出現する散漫な (2×1) 構造は 2 層から成る Ge 膜によるものと思われる。Si のオージェ強度の熱処理による増加には (1) 表面の蒸着膜の島状化 (2) 基板物質と蒸着物質の相互拡散 (3) 表面蒸着物質の蒸発の 3 つの原因が考えられる。350℃ での増加は Narusawa ら¹¹⁾ のこの温度では相互拡散はないという結果、及び Ge が蒸発するには 温度が低すぎるということを考慮すれば表面 Ge の島状化によるものと考えられる。ただし、基板温度 350℃ では 3 原子層まで層状成長するという Fig. 3 の結果から、表面には 3 原子層の Ge が層状に存在し、それ以上の Ge は多数の島を形成していると思われる。650℃ 付近での増加には、島状化、蒸発の過程が考えられ、Fig. 4 の 600℃ 蒸着において層状成長が見られるので、650℃ の被覆率は 2 原子層は層状であることが想像される。350℃ の熱処理による 3 原子層以上の Ge の島状化、650℃ 付近の熱処理による Ge の島状化、蒸発というのは Si (111) 面上での Ge 薄膜の熱処理による効果に非常によく似ている。^{12,13)} しかし、Si (111) 面上においては 740℃ の熱処理によって Si 上の Ge が完全に消滅し、清浄 Si 表面から得られるオージェ信号と同じものになるのに対して、Si (100) 面上においては Ge が完全に消滅するのは 800℃ と熱処理温度が高い。これは (111) と (100) 面の表面構造の違いに関係しているものと考えられる。即ち Si (100) 面においては表面原子は真空側向かって 2 つのダングリングボンドをもち、ダイマー模型^{18,23)} に示されるようになり同士の原子のダングリングボンドが結合して原子変位を生じていると考えられている。Si (111) 面においては一つのダングリングボンドによって下地原子と蒸着原子が結ばれるのに対して、Si (100) 面においては 2 つのダングリングボンドによって結ばれているので結合が強いと思われ、Ge が完全に消滅する温度は Si (100) 面上の方が高くなる。

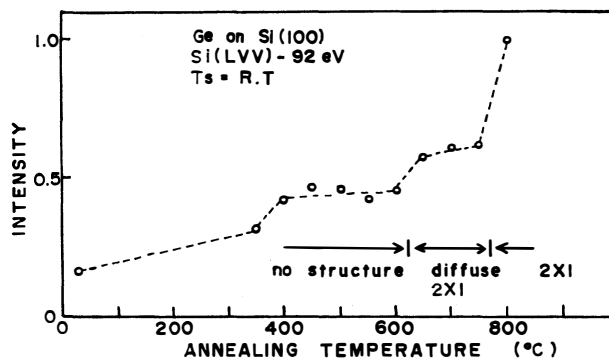


図6 Si (LVV) オージェ強度のアニーリング依存性。ただし、Ge は基板温度を室温にして 6 原子層程度蒸着されている。

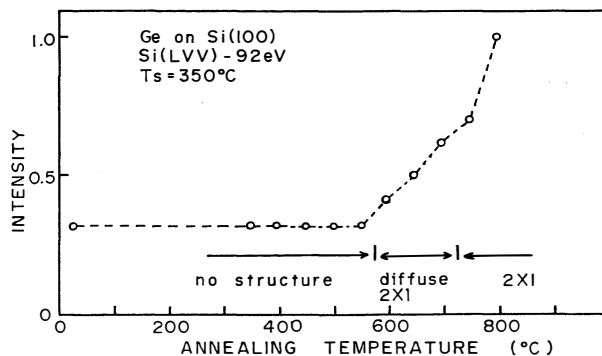


図7 図6に同じ。ただし、Ge は基板温度を 350℃ にして 4 原子層程度蒸着されている。

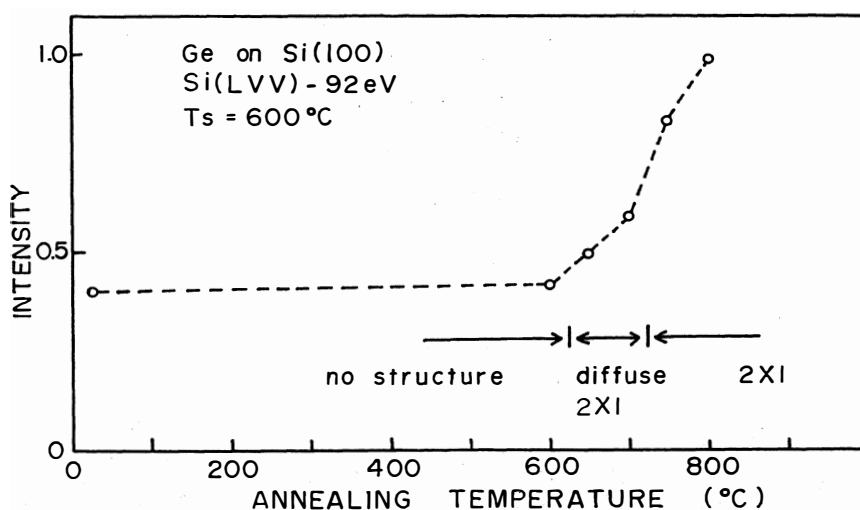


図8 図6に同じ。ただし、Geは基板温度を600°Cにして、4原子層程度蒸着されている。

Figs. 7, 8の基板温度350°C, 600°Cで成長させた(それぞれ、被覆率 $\theta \sim 5$, $\theta \sim 4$) Ge薄膜を熱処理したときのオージェ強度の増加は基板温度350°Cのものは600°Cから、基板温度600°Cのものは650°Cの熱処理から増加が見られる。これは室温蒸着のものと異なり、3原子層以上が島状化しているために、3原子層以下のGeの島状化かGeの蒸発がおきる温度の熱処理でないと強度の増加はおこらない。基板温度350°C, 600°C蒸着の熱処理はともに600°C以上の熱処理で少しずつ強度が増加しているが、各熱処理温度で飽和したところの強度はほぼ同じであり、650°C, 700°Cの熱処理の飽和点はそれぞれ3原子層, 2原子層の被覆率に相当し、層ごとの島状化、蒸発が考えられる。LEEDパターンは600°C, 650°Cの熱処理によって(2×1)構造があらわれ、2~3原子層のGe(100)面の 2×1 パターンが出ているものと思われる。

Fig. 6~8の結果から考えられる熱処理によるGe薄膜の変化をモデル的に示すとFig. 9のように

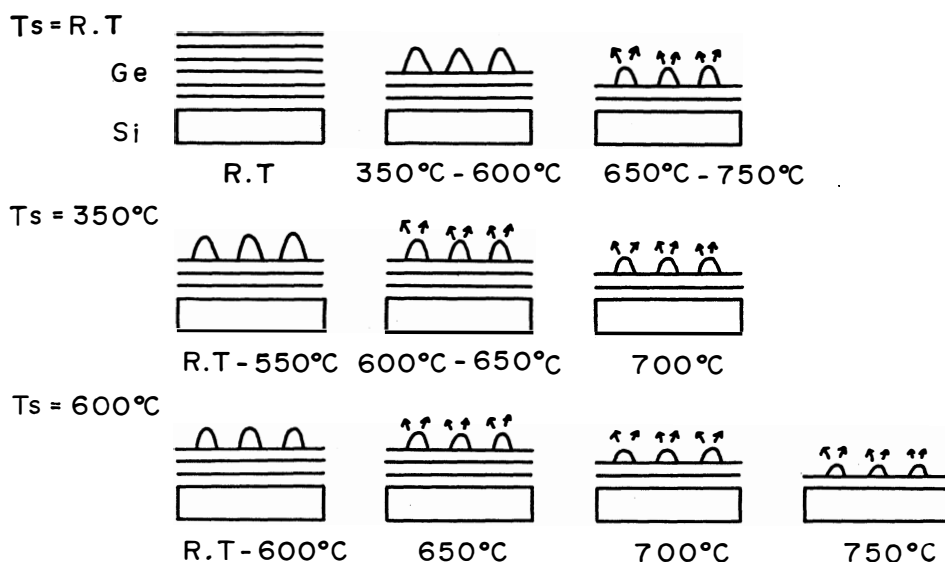


図9 図6, 7, 8で観測されたアニーリングによる変化を説明する模型

なる。室温蒸着された6層のGe薄膜を350℃で熱処理すると3層より上のGeが島状化し、650℃、60分の熱処理によってGeの被覆率は3層から2層となる。350℃のSi基板上にGeを蒸着したものは3層まで層状で、それ以上でGeの島を形成している。そのGeは550℃の熱処理まで変化せず、600℃から蒸発がはじまり、700℃、50分の熱処理によってGeの被覆率は3層から2層となる。600℃蒸着されたものは3層以下は層状で、700℃、120分の熱処理によってGeの被覆率は3層から2層となる。室温蒸着したものを350℃で熱処理したり、350℃の基板上にGeを蒸着したりすると3層より上のGeが島状化することや、各基板温度で成長させたGe薄膜はいずれも600℃付近の熱処理で蒸発が始まっていることから、350℃はGeを島状化させる温度であり、600℃はGeの蒸発を引き起こす温度であると思われる。

Fig 10に清浄Si(100) - 2×1 と Ge on Si(100) - 3×1 [Ge被覆率 $\theta \sim 2$] のLEEDパタ

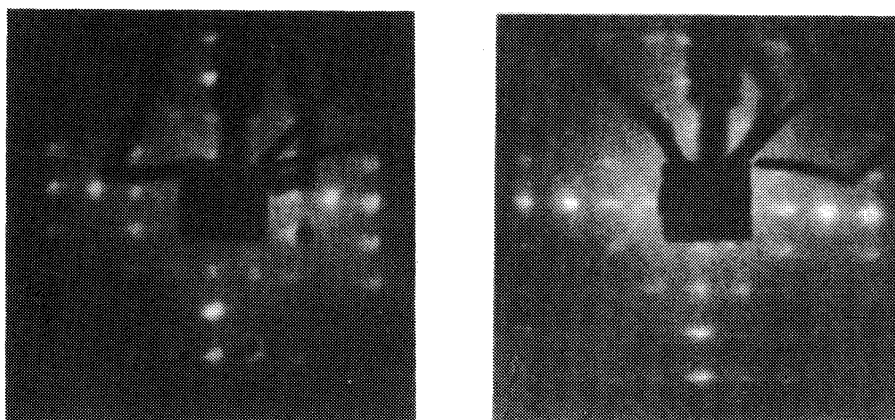


図10 (左)清浄 Si(100) 表面での 2×1 LEEDパターン, (右), Si(100) - 2×1 表面上の2原子層GeのLEEDパターン。

ーンを示す。Ge on Si の 2×1 は、基板温度 600℃のSi上にGeを4層ほど成長させ、Fig. 8の実験において700℃の熱処理を120分して得られたものである。スポット強度は両方とも非常によく似ており、同じような表面状態であることが想像される。

4. まとめ

10^{-8} Pa台の超高真空中におけるSi(100)基板点のGe薄膜の成長様式はSi(111)面上での成長様式とも変わらず、室温蒸着においては層状成長をし、アモルファス層を形成する。350℃蒸着においては、Stranski-Krastanovタイプの成長様式に従う。つまり、3原子層まで層状成長し、その上で島状成長をする。これらの成長様式はこのSi-Ge系において、Siの面に関係のない本質的な成長様式である。Si(100)面上でのSi(LVV)-92eVオージェ電子の脱出深さは、Ge 4原子層当りのSiオージェ信号強度の減衰から、6.2Åと見積られた。この値はSi(100)面上での脱出深さ5.7Åより大きい。Si(100)面上で室温、350℃、600℃で蒸着成長させたGe薄膜は600℃以上の熱処理で蒸発が始まり、2~3原子層のGe被覆で(2×1)構造が出現する。Si(111)面上においては、エピタキシー成長した2原子層のGeは特異な(5×5)構造が出現するが、Si(100)面上においては特異な構造は観察されなかった。これはSi(111)面上においては(7×7)構造、Ge(111)面上においては(2×8)構造に対して、Si(100)、Ge(100)面上とも(2×1)構造を示すためと思われる。Si(111)面上において、Geが完全に蒸発する熱処理温度は740℃に対して、Si(100)

面上においては、800°Cの熱処理によって下地Siのオージェ強度がそのまま検出された。この蒸発温度の差は面構造の違いによるSiとGe原子間の結合力の違いによるものと思われる。

おわりに、実験に協力された丹保豊保氏、前田淳子、林谷浩次君に感謝します。

【文 献】

- 1) B. J. Mrstik: Surf. Sci. **124** (1983) 253
- 2) D. Denley, K. A. Mills, P. Perfetti and D. A. Shirley: J. Vac. Sci. & Technol. **16** (1979) 1501
- 3) G. Margaritondo, N. G. Stoffel, A. D. Kamanian and F. Patella: Solid State Commun. **36** (1980) 215
- 4) M. Garozzo, G. Corte, E. Evangelisti and G. Vitali Appl. Phys. Lett. **41** (1982) 1070
- 5) W. Monch and H. Gant: J. Vac. Sci. & Technol. **17** (1980) 1094
- 6) P. Perfetti, S. Nannarone, F. Patella, C. Quaresima, F. Cerrina, M. Capozzi, A. Savoid and I. Lindau: J. Vac. Sci. & Technol. **19** (1981) 319
- 7) S. Nannarone, F. Patella, P. Perfetti, C. Quaresima, A. Savoia, C. M. Bertoni, C. Calandra and F. Manghi: Solid State Commun. **34** (1980) 409
- 8) P. Chen, D. Bolmont and C. Sebenne: Solid State Commun. **44** (1982) 1191
- 9) T. Narusawa, W. M. Gibson and A. Hiraki: Phys. Rev. **B24** (1981)
- 10) T. Narusawa and W. M. Gibson: Phys. Rev. Lett. **42** (1981) 1459
- 11) T. Narusawa and W. M. Gibson: J. Vac. Sci. & Technol. **20** (1982) 709
- 12) 庄司克幸, 上羽弘, 龍山智栄: 真空**26** (1983) No.10, 23
- 13) K. Shoji, M. Hyodo, H. Ueba and C. Tatsuyama: Jpn. J. Appl. Phys. **22** (1983) 1482-1488, **22** (1983) L200
- 14) T. Ichikawa and S. Ino: Surf. Sci. **136** (1984) 267
- 15) H. Gossmann, J. C. Bean, L. C. Feldman and W. M. Gibson: Surf. Sci. **138** (1984) L175
- 16) E. G. McRae, H. J. Gossmann and L. C. Feldman: Surf. Sci. **146** (1984) L540
- 17) Robert M. Fletcher, D. Ken Wagner and Joseph M. Ballantyne: Appl. Phys. Lett. **44** (1984) 967
- 18) 井野正三: 日本物理学会誌 **37** (1982) 82
- 19) Y. Terada, T. Yoshizuka, K. Oura and T. Hanawa: Surf. Sci. **114** (1982) 65
- 20) 井野正三: 月刊フィジクス**3** (1982) 569
- 21) M. J. Cardillo: Phys. Rev. **B23** (1981) 4279
- 22) J. Pollmann: Phys. Rev. Lett. **29** (1982) 1649
- 23) F. Jona, H. D. Shih, A. Ignatiev, D. W. Jepsen and P. M. Marcus: J. Phys. **C10** (1977) L67
- 24) 河野璋: 応用物理 **51** (1982) 917
- 25) 染野檀: 安盛岩雄: 表面分析 (講談社 1976) P.204
昭和59年3月29日, 応用物理学関係連合講演会で一部講演
昭和59年10月5日, 日本物理学会分科会で一部講演

The Initial Stage of Heteroepitaxial Growth of Ge on Si(100)-2×1 Surface

Makoto ASAI, Hiromu UEBA, Chiei TATSUYAMA

The initial stage of hetero-epitaxial growth of Ge films on Si(100)-2×1 surface has been investigated by LEED and AES. When the substrate is kept at room temperature, layer by layer growth of Ge films is observed up to 6 monolayers. For the substrate heated at 350°C, growth of Ge films is characterized by the Stranski-Krastanov type, i.e., the first 3 monolayers grows layer by layer followed by a 3-dimensional island formation. The growth mechanism thus studied is similar to a case of Ge on Si(111)-7×7 surface. However the change of AES intensity of Ge on Si(100) by annealing suggests that the bond strength between Ge and Si is stronger on Si(100) than on Si(111) surface. On contrast to a case of Ge on Si(111)-7×7 surface, where 7×7 superstructure is replaced by 5×5 one at about 2 monolayers coverage of Ge, Ge on Si(100)-2×1 also forms 2×1 superstructure.

〔英文和訳〕

Si(100) 2×1 面上における Ge 薄膜の初期成長過程

浅井 誠*, 上羽 弘, 龍山 智栄

低速電子線回折, オージェ電子分光法を用いて Si(100)-2×1 表面上における Ge 薄膜の初期成長過程を研究した。Si 基板を室温に保つ時, Ge 薄膜は 6 原子層まで層状成長するが, 基板温度を 350°C に上げると, Ge 薄膜は最初の 3 原子層が層状成長し, さらに蒸着量を増やすと, 島状成長するストランスキー・クラスタノフ型に従うことが判明した。このような成長機構は Si(111)-7×7 表面上と類似している。しかしながら, Ge 薄膜のアニーリング変化より, Si と Ge の結合の強さは Si(111) 表面より Si(100) 表面の方が強いと考えられる。また Si(111)-7×7 表面では 2 原子層の Ge 蒸着によって新しく 5×5 超構造が出現するが Si(100) 表面上では清浄表面と同様な 2×1 構造が出現するだけで, Ge 蒸着により異なる超構造は観測されなかった。

(1985年10月31日受理)

XPS Study on the Chemical Shifts of GaS, GaSe and InSe

Toyokazu TAMBO and Chiei TATSUYAMA

Department of Electronics, Faculty of Engineering,
Toyama University, Toyama, 930

Core electron binding energies of GaS (β), GaSe (ϵ) and InSe (γ) with respect to the vacuum level have been obtained by measuring the onset of secondary electron emission in the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The chemical shift between metal-chalcogen and metal is estimated to be 3.4 eV for GaS, 2.0 eV for GaSe and 1.7 eV for InSe, respectively, for the least bound core level of cation. The Madelung constant of each compound is calculated to be 1.44, 1.60 and 1.48, respectively. The ionicity is estimated to be about 0.46, 0.45 and 0.49, respectively. On the basis of the electrostatic model, which reflects two dimensional crystal structure, the magnitude of chemical shift is discussed.

§ 1. Introduction

Within recent years, ultraviolet,^{1, 4)} X-ray^{1, 2, 4, 5)} and synchrotron radiation³⁾ photoelectron spectroscopies have been extensively applied to investigate the electronic properties of III-VI layered compounds. The chemical shifts in core levels of III-V and II-VI compounds have been studied on the basis of an electrostatic model in which the chemical shift caused by ionic bond,⁶⁾ and furthermore the effect on the chemical shift of covalent bond⁷⁻¹⁰⁾ has been also discussed according to Phillips' bond charge theory.¹¹⁾ We have not known the studies on chemical shifts of layered materials such as GaS, GaSe and InSe. Among binary compounds, these III-VI compounds have some characteristics as compared with III-V and II-VI compounds. One of them is that the three compounds have very similar structure consisting of four-fold sheets, chalcogen-metal-metal-chalcogen.¹²⁾ The bonding between two adjacent sheets is due to the Van der Waals force.¹²⁾ Therefore the compound could be readily cleaved along the layer without dangling bonds. Secondly, the molecule of metal-chalcogen atoms in these compounds has nine valence electrons. Four electrons are accommodated to a cation forming three cation-anion covalent bonds and one cation-cation covalent bond. Other five electrons are accommodated to an anion forming three cation-anion covalent bonds and one lone pair per molecule.¹³⁻¹⁵⁾

Considerable attention has been paid to GaS, GaSe and InSe with the characteristics as noted above. When subjected to Ar ion sputtering, the surface of material starts to exhibit the metallic behavior owing to selective sputtering. The sputtered surface which results in metallic layer easily oxidizes even in air at room temperature, although the cleaved surface which has no dangling bonds does not oxidize.¹⁶⁾ Furthermore, when the cleaved material is heated in air or

oxygen atmosphere, it is known that Ga- or In-oxide is formed on the substrate.^{16, 17)} It has been also found that the band bends near the interface between metallic layer induced by Ar ion sputtering and bulk crystal.¹⁸⁾ Such an oxidation film and a metallic layer have received considerable interest in conjunction with oxide- and metal- layered semiconductor junction.

In the present paper, the study of the chemical shifts in GaS, GaSe and InSe crystal is reported. The chemical shift of a cation is discussed, because the binding energies of 2s and 2p photoelectrons of sulfur can not be distinguished from those of Ga LMM Auger electrons which appear in the same energy region when irradiated by Mg-K α X-ray source. The binding energy of core level is referred to the vacuum level and the chemical shift is obtained as the difference between the binding energy in cation core level of III-VI compound and that of metal. Two dimensional structure and nine valence electrons are brought into theoretical consideration; Madelung constant, ionicity, electrostatic effective charge and chemical shift.

§ 2. Experiment

GaS, GaSe and InSe single crystals were grown in a sealed quartz ampoule of a diameter 15mm by the Bridgman method. All measurements were carried out on the (001) surface cleaved with an adhesive tape. The experimental equipment consisted of a PHI Model 548SH ESCA/AES system with a double-pass cylindrical mirror type analyzer. A sample cleaved into $10 \times 10 \times 0.3 \text{ mm}^3$ was vertically attached to the top of a rod type holder with an Ag paste to make an electrically good contact, and was illuminated by a Mg-K α X-ray source with an energy of 1253.6 eV to emit the photoelectrons in a chamber of about 5×10^{-9} Torr. The data from analyzer were directly stored in a Hewlett Packard Model 85 personal computer. When irradiated by X-ray, much attention was paid to both photoelectron which gives the information about the binding energy of core level and the onset of secondary electron which determines the vacuum level. The onset obtained by fitting the spectrum with the Maxwell distribution¹⁹⁾ corresponds to the binding energy of 1253.6 eV referred to the vacuum level.^{18, 20)} More detail of experimental procedure to determine the binding energy with respect to the vacuum level has been mentioned in ref. 18. Au 4f_{7/2} (83.8 eV) and Cu 2p_{3/2} (932.4 eV) were used in order to calibrate the binding energy. The experimental accuracy for the determination of binding energy was estimated to be ± 0.1 eV.

When a sample is irradiated by X-ray, photoelectrons are emitted, then the surface of sample is positively charged. If the sample is highly conductive, the surface is immediately neutralized owing to injection of electrons from the holder. GaSe and InSe correspond to this case.^{16, 17)} However, GaS has lower conductivity by several orders of magnitude than both GaSe and InSe. Therefore, the surface of GaS is sufficiently considered to be charged up. The binding energy of core level in a positively charged surface shows larger value than that in a neutral one, when the binding energy is measured as the magnitude referred to the Fermi level of the analyzer in the XPS system. In order to solve this problem, the secondary electron emission whose onset has the binding energy of 1253.6 eV with respect to the vacuum level of sample was measured. The vacuum level on the energy scale of analyzer could be obtained by subtracting 1253.6 eV from the binding energy of the onset of secondary electron emission. Thus, the

binding energy referred to the vacuum level was determined by the measurements of both photoelectron and secondary electron emission.¹⁸⁾

In Fig. 1 is shown the spectra of Ga 3d and In 4d. The magnitude is normalized at the

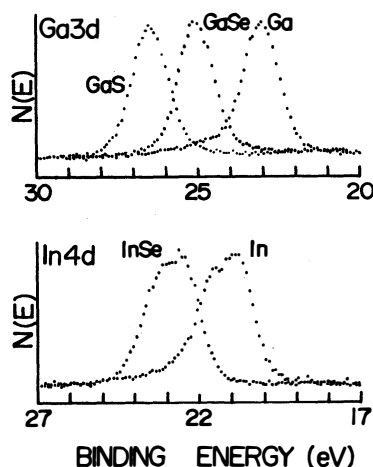


Fig. 1. XPS spectra of Ga 3d (upper) and In 4d (lower) in Ga, GaS, GaSe,

In and InSe. The binding energy is referred to the vacuum level.

peak height and the binding energy is referred to the vacuum level. It is found that the binding energy of metal core level shifts toward the higher energy side due to having a bond with chalcogen atoms. Such a shift indicates that the metal in the binary compound acts as a cation.

Table I shows the binding energies of Ga 3d and In 4d referred to the vacuum level and the

Table I. Binding energies and chemical shifts E_c 's of cations. Energies are in eV and the indeterminacy is ± 0.1 eV. The binding energies are referred to the vacuum level and defined as energies corresponding to the centers of FWHM's. The FWHM's are indicated in parentheses.

	Binding energy	Chemical shift
	Ga 3d	E_c
Ga	23.0 (1.3)	
GaS	26.4 (1.3)	3.4
GaSe	25.0 (1.3)	2.0
	In 4d	E_c
In	21.2 (1.9)	
InSe	22.9 (1.9)	1.7

full width at half maximum (FWHM) in parentheses. The binding energy is defined at the center of FWHM. The E_c 's are the chemical shifts of Ga 3d and In 4d in GaS, GaSe and InSe with respect to these in metals. The largest chemical shift is observed in GaS. The chemical shift in GaSe is a little larger than that in InSe.

§ 3 . Theory

3 . 1 Ionicity

Ionicity f_i is an important parameter to estimate electrostatic effective charge which considerably influences on the chemical shift in XPS spectrum. Phillips has discussed the ionicity from the stability in crystal structure. From a ratio of the bond lengths in both Ga-S and In-Se, a ratio of the electronegativity differences, and an assumption that the heteropolar gap is considerably smaller than the homopolar gap, he has claimed that $f_i(\text{InSe}) \cong 2 f_i(\text{GaS})$.²¹⁾ Recently, Kuroda and Nishina¹³⁾ and Gupta, Gupta and Srivastava²²⁾ have calculated ionicities $f_i(\text{K})$ and $f_i(\text{G})$ based on the spectroscopic method. Nakanishi and Matsubara^{14, 15)} have also calculated the ionicity $f_i(\text{N})$ on the basis of the optimized bond orbital model. Gupta et al. have not indicated the ionicity of InSe. Therefore, we recalculated the ionicities $f_i(\text{GT})$ of GaS, GaSe and InSe using the values²³⁻²⁵⁾ shown in Table II according to their method.

Table II. Interatomic distances and lattice constants of GaS (β),²³⁾ GaSe(ϵ)²⁴⁾ and InSe(γ),²⁵⁾ bond angle θ and transverse effective charge e_T .¹³⁾ The r_{MC} is the distance between metal and chalcogen, and the r_{MM} is the distance between metal and metal. The bond angle θ of chalcogen-metal-metal was calculated using these lattice parameters.

	$r_{\text{MC}}(\text{\AA})$	$r_{\text{MM}}(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\theta(^{\circ})$	e_T
GaS (β)	2.33	2.45	3.59	15.49	117.2	2.38
GaSe(ϵ)	2.47	2.39	3.75	15.9	118.8	2.28
InSe(γ)	2.63	2.82	4.00	25.32	118.6	2.50

The recalculated ionicities are shown in Table III. The difference between $f_i(\text{G})$ and $f_i(\text{GT})$

Table III. Ionicities f_i 's and electronegativity difference ΔX .

	$f_i(\text{K})$ ¹³⁾	$f_i(\text{G})$ ²²⁾	$f_i(\text{N})$ ¹⁵⁾	$f_i(\text{GT})$	$f_i(\text{KNT})$	ΔX ²¹⁾
GaS	0.49	0.43	0.49	0.40	0.46	0.74
GaSe	0.56	0.37	0.47	0.34	0.45	0.66
InSe	0.64		0.53	0.46	0.49	0.80

is due to that of lattice constants and the interatomic distances. On the other hand, Nakanishi et al. have calculated the polarity α_a of the cation-anion bond on the basis of the optimized bond orbital model, and the perpendicular transverse effective charge e_T and $f_i(\text{N})$ are evaluated as follows;¹⁵⁾

$$f_i = (6\alpha_p + 1) / 9, \quad (1)$$

$$e_s = 3\alpha_P - 1, \quad (2)$$

$$e_T = e_s + 6\alpha_P(1 - \alpha_P^2) \sin^2 \theta. \quad (3)$$

Where, θ is the bond angle of chalcogen-metal-metal, and e_s is the electrostatic effective charge. It should be noted that e_T calculated by Nakanishi et al. is fairly good agreement with e_T obtained experimentally by Kuroda et al. Therefore, we reversely calculated the ionicity $f_i(\text{KNT})$ from the relations (1)~(3) using e_T obtained by Kuroda et al. where, θ was also recalculated using the latest lattice constants and the interatomic distances.²³⁻²⁵⁾

Thus, this $f_i(\text{KNT})$ shown in Table III is obtained from experimental data, while other $f_i(\text{K})$, $f_i(\text{G})$ and $f_i(\text{GT})$ are estimated from the empirical formula by the spectroscopic method. The relative magnitudes of the ionicities among the three compounds are similar to those of the dielectric electronegativity differences $(\Delta X)^{21)}$ except for those of $f_i(\text{K})$.

3. 2 Madelung constant

Madelung energy plays an important part in the chemical shift. The Madelung constant is dependent on the crystal structure. GaS, GaSe and InSe single crystals consist of hexagonal stacking with four-fold sheets. Both GaS and GaSe crystals consisting of two-layer repetition are respectively called β - and ϵ -type due to the difference in stacking sequence,¹²⁾ while InSe crystal is called γ -type consisting of three-layer repetition.¹³⁾ In Fig. 2 is shown the crystal structures and the projections of atoms on a-b plane of GaS(β), GaSe(ϵ) and InSe(γ) single crystals.

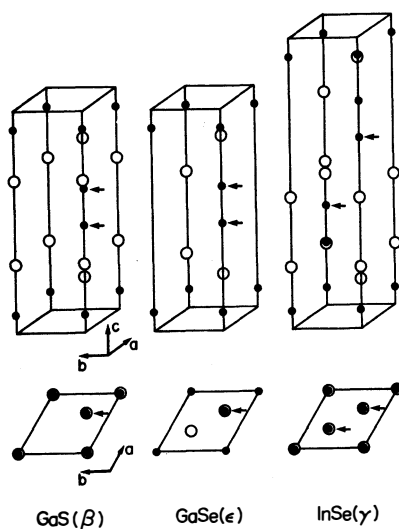


Fig.2. Crystal structures and projections on basal plane of GaS(β), GaSe(ϵ) and InSe(γ). The closed circle represents metal and the open circle dose chalcogen. The arrow is a reference atom for the calculation of Madelung constant.

It is generally difficult to calculate Madelung constant in three dimensional crystal without reservation. Therefore, the sum of charges in the space surrounding the reference atom, cation, is required to be zero to get fast convergence.²⁶⁾ The space, which should become as cubic as possible, is formed by the accumulation of odd number of unit cells. The cation and the anion in the space are given by $+e$ and $-e$ of charge, respectively, and at the edge of the space are given by charges which are divided with the number of contact faces; $\pm e/2$, $\pm e/4$. The total charge in the space is of course zero. The Madelung constant was calculated for the reference cation shown by arrow(\rightarrow) in Fig. 2. Two cations in both GaS and GaSe present at the equivalent position in each space, whereas two cations in InSe have the different environments. The Madelung constants calculated as above are shown in Fig. 3, where the horizontal

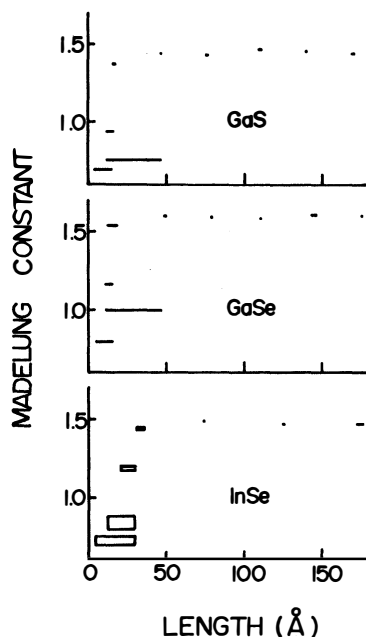


Fig.3. Computed Madelung constants vs lengths of a, b and c orientations for GaS(β), GaSe(ϵ) and InSe(γ).

axis indicates the lengths of the space in a, b and c orientations, and the spread of data in horizontal axis corresponds to the difference between the length in a, b direction and that in c direction of the space. Furthermore, the height of the rectangular data for InSe represents the difference of the Madelung constants for the two reference atoms. It is found that the Madelung constant almost converges at more than 50 Å for the three compounds. Thus, the Madelung constants for the cations of GaS(β), GaSe(ϵ) and InSe(γ) are obtained to be 1.44, 1.60 and 1.48, respectively.

3. 3 chemical shift

The chemical shift has been studied in the binary crystals of zinc-blende type III-V and II-VI compounds.^{6, 7)} There, one cation tetrahedrally has four anions as the nearest atoms. On the other hand, only a cation tetrahedrally has three anions and one cation in the present com-

pounds, and one anion has three cations as the nearest neighbors and they form the covalent bonds within a layer. Such a crystal structure influences the ionicity^{13-15, 22)} and the Madelung constant as mentioned in § 3.1 and 3.2.

On the basis of the electrostatic model, the chemical shift is evaluated from two standpoints. One is mainly estimated from ionic part between cation and anion. The chemical shift F_{C1} of the cation is then given by

$$E_{C1} = e_s \left(\frac{3A(\Gamma)}{2r} - \frac{\alpha_m}{R} \right) e^2. \quad (4)$$

Where, e_s is the electrostatic effective charge, $A(\Gamma)$ is the geometrical parameter of the charge, charge, r is the covalent radius of the cation, α_m is the Madelung constant, R is the nearest-neighbor spacing between the cation and the anion, and e is an electron charge. The first term represents the potential energy change due to transfer of valence electrons and the second term is the Madelung energy. The e_s of cation is given by

$$e_s = 3 - \frac{9}{2}(1 - f_i) \quad (5)$$

Where, nine valence electrons are shared between the cation and the anion according to the ionicity discussed in § 3.1. This electrostatic effective charge e_s is the same as that given by eqs. (1) and (2). The geometrical parameter $A(\Gamma)$ stands for the distribution of charge and is given by⁶⁾

$$A(\Gamma) = \frac{1 - \Gamma^2}{1 - \Gamma^3}. \quad (6)$$

Where, Γ can vary between 0 and 1. The charge distributes between Γr and r in radius. When Γ is 0, it uniformly distributes within a sphere, and when Γ is 1, it does at a spherical shell of radius r . The chemical shift of III-V compound has been reasonably explained when Γ is 0.5.^{6, 10)} The covalent radius r of the cation is evaluated from the method of J. A. Van Vechten²⁷⁾ as shown in Table IV.

Table IV. Covalent radius r and electronic dielectric constant ϵ_0 .

The covalent radius was calculated by the method of J.

A. Van Vechten.²⁷⁾

	$r(\text{\AA})$	ϵ_0
GaS	1.19	7.6 ²²⁾
GaSe	1.24	9.6 ²²⁾
InSe	1.41	11.5 ¹³⁾

Another estimation includes a covalent part due to Phillips' bond charge model,¹¹⁾ where the bond charge q_b per bond is $-2/\epsilon_0$. The ϵ_0 is the electronic dielectric constant^{13, 22)} as shown in Table IV. Since the cation of III-VI compound has three covalent bonds with the chalcogens and one covalent bond with the metal as shown in Fig. 4. Therefore, the effective charge e_b of the cation is given by

$$e_b = e_s + 3 \left(\frac{2}{\epsilon_0} \right) \left(\frac{1 - f_i}{2} \right) + \frac{1}{\epsilon_0}. \quad (7)$$

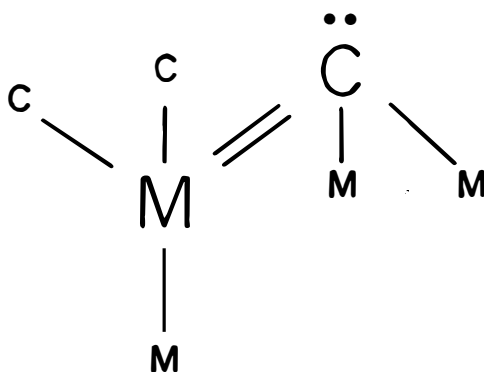


Fig. 4. Configuration of atoms surrounding a cation (M) - anion (C) pair and valence electrons. The solid line represents the covalent bond and the dot represents the lone electron.

The distance of bond charges from the center of the cation is approximated by $\frac{R}{2}(1+\Delta)$, where Δ is a dimensionless parameter related to the ionicity. The Δ is represented by¹⁰⁾

$$\Delta = \frac{2}{\pi} \arcsin f_i^{1/2}. \quad (8)$$

Then the chemical shift E_{C2} of the cation is given by

$$E_{C2} = \left\{ \frac{3A(\Gamma)e_b}{2r} + \left(\frac{3}{R(1+\Delta)/2} + \frac{1}{r} \right) e_b - \frac{\alpha_m e_s}{R} \left(\frac{3(1+f_i)}{2R} + \frac{1}{2r} \right) q_b \right\} e^2. \quad (9)$$

Where, the first term is due to the potential change, the second term is due to the Phillips' bond charge, the third term is due to the Madelung potential discussed previously, and the fourth term is the correction for that the bond charges of nearest neighbors are counted twice in the second and the third terms.

As mentioned above, there are two methods for estimating the chemical shift. In eq. (4), the characteristics of III-VI layered compound exist in the effective charge e_s and the Madelung constant α_m . In eq. (9), they appear not only e_s , e_b and α_m , but also in the shape of coefficient of q_b . If the bond charge q_b is negligible, eq. (9) becomes the same as eq. (4).

Table V shows the chemical shifts calculated by eqs. (4) and (9) using various ionicities discussed above, the $A(\Gamma)$ is a geometrical parameter of the charge distribution in the cation and the results are shown for three limiting cases of charge distribution. Since GaS, GaSe and InSe in III-VI compounds have a similar crystal structure, the charge distribution is expected to be similar in three compounds. The chemical shift E_{C2} which includes the covalent part is found to be larger than the chemical shift E_{C1} which includes only the ionic part. This is due to the fact that the effective charge e_b of cation is larger than the effective charge e_s .

Table V. Chemical shifts calculated with various ionicities. Energies are in eV. The chemical shift E_{c1} was estimated from ionic part, and the chemical shift E_{c2} was estimated from both ionic and covalent parts. The $A(\Gamma)$ represents the charge distribution. (see text)

		Chemical shift E_{c1}			Chemical shift E_{c2}		
		A(1)	A(0.5)	A(0)	A(1)	A(0.5)	A(0)
$f_i(K)$	GaS	2.2	4.7	6.5	2.6	6.2	8.9
	GaSe	2.4	5.8	8.4	2.7	6.9	10.1
	InSe	3.0	7.0	10.0	3.1	7.7	11.1
$f_i(G)$	GaS	1.4	2.9	4.0	1.7	4.5	6.5
	GaSe	0.4	0.9	1.4	0.6	2.2	3.3
$e f_i(N)$	GaS	2.2	4.7	6.5	2.6	6.2	8.9
	GaSe	1.5	3.5	5.0	1.7	4.7	6.9
	InSe	1.9	4.5	6.4	2.0	5.2	7.6
$f_i(GT)$	GaS	0.9	1.9	2.6	1.2	3.4	5.1
	GaSe	0.1	0.1	0.2	0.3	1.4	2.2
	GInSe	1.2	2.9	4.2	1.3	3.7	5.4
$f_i(KNT)$	GaS	1.8	3.8	5.3	2.2	5.4	7.7
	GaSe	1.3	3.1	4.4	1.5	4.3	6.3
	GInSe	1.5	3.6	5.2	1.7	4.4	6.4

§ 4 . Discussion

4 . 1 Comparison of experiment and theory

The experimental and theoretical values of chemical shifts of III-VI compounds are shown in Tables I and V, respectively. It is well known that the ionic bond is the bond resulting from the electrostatic interaction of oppositely charged ions which are formed by the loss or the gain of the number of valence electrons required to give them closed outer shells. Therefore, it is reasonable to consider that the value of Γ is close to 1. Paying the attention to the theoretical values of chemical shift between 0.5 and 1, the chemical shifts calculated by the ionicities $f_i(K)$ of Kuroda et al. are found to be consistent with the experimental data for GaS but be larger for GaSe and InSe. In the case of $f_i(G)$ of Gupta et al., the experimental values exist in E_{c2} between for $\Gamma=0.5$ and 1. In the case of recalculated $f_i(GT)$ by the authors using the latest lattice constants, the chemical shift for only InSe can explain the experimental data. The chemical shifts for GaS and GaSe due to $f_i(N)$ of Nakanishi et al. are consistent with the experimental data. but the value for InSe is larger. On the other hand, both the chemical shift E_{c1} and E_{c2} using the ionicity $f_i(KNT)$ suggested by the authors are found to be totally consistent with the experimental data for GaS, GaSe and InSe, choosing the values between 0.5 and 1 for Γ . As mentioned in § 2, it is found that the chemical

shift for GaS is larger than the shifts for GaSe and InSe, and the chemical shift for GaSe is close to that for InSe. Therefore, the chemical shift E_{c2} , which is calculated from the ionic and the covalent terms, is found to be preciser than the chemical shift E_{c1} , which is calculated from only the ionic term.

4. 2 Trends of chemical shift and ionicity

As mentioned in § 4.1, it is found that the ionicity $f_i(\text{KNT})$ explains the magnitude of chemical shift on the basis of the electrostatic model. Here, the measured chemical shift and the ionicity are again discussed and compared with those of III-V and II-VI compounds. The relative magnitude of measured chemical shift is that $E_c\{\text{GaS}\} > E_c\{\text{GaSe}\} > E_c\{\text{InSe}\}$ as shown in Table I. This indicates that the chemical shift of sulfide is larger than that of selenide, and that the chemical shift of gallium compound is larger than that of indium compound. Figure 5 shows these trends. Similar trends are seen in Fig. 5 for (Ga, In)-V and II-(S, Se) compounds.⁶⁾ It is recognized that these trends are independent on the crystal structure. On the other hand, Fig. 6 shows the atomic trend of Phillips' ionicity.²⁸⁾ The exchange of sulfur for selenium in II-VI compound has a little influence on the ionicity, while the indium compound has a larger ionicity than the gallium compound in III-V compound. These trends are also seen in III-VI compound as shown in Fig. 6. Thus both trends of measured chemical shifts and the ionicity $f_i(\text{KNT})$ for III-VI compound coincide with those for III-V and II-VI compound.

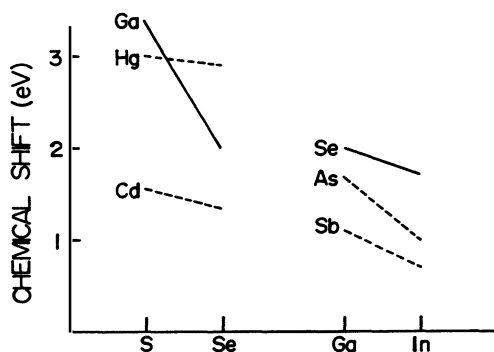


Fig. 5. Atomic trend on the chemical shifts of cations in III-VI layered compounds and other binary compounds.⁶⁾

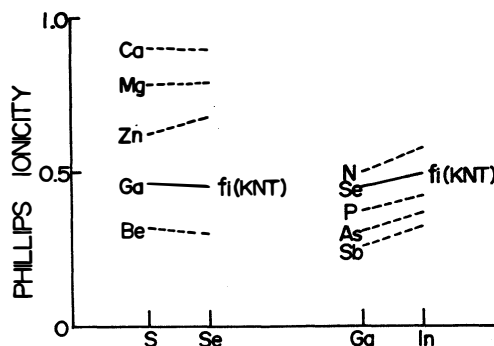


Fig. 6. Atomic trend on the ionicities of III-VI layered compounds and those by Phillips.²⁸⁾

§ 5 . Summary and conclusion

We have studied the chemical shifts of GaS(β), GaSe(ϵ) and InSe(γ) single crystals using XPS techniques. The binding energy with respect to the vacuum level was determined by measuring the photoemissions of both the secondary electron and the electron in core level on the same sample. The chemical shift of Ga cation in GaS is the largest and the shift of cation in GaSe is larger than that in InSe. The Madelung constant was computed. The ionicity was estimated from transverse effective charge. The relative magnitude of the ionicities is analogous to that of the electronegativity differences but different from that of chemical shifts. On the basis of the electrostatic model, the magnitude of chemical shift is attributed mainly to the ionic part. The appropriate value of geometrical parameter Γ of charge distribution is 0.5 for III-V and II-VI compounds,^{6, 10)} and in the present work for III-VI compounds, the value exists between 0.5 and 1. Compared with the chemical shifts and the ionicities of III-V and II-VI compounds, it is found that the similar atomic trends exist in spite of the difference of crystal structure.

Acknowledgment

The authors would like to express their thanks to Dr. H. Ueba for his useful discussions.

References

- 1) F. R. Shepherd and P. M. Williams: Phys. Rev. B12(1975) 5705.
- 2) S. P. Kowalczyk, L. Ley, F. R. McFeely and D. A. Shirley: Solid State Commun. 17 (1975) 463.
) G. Margaritondo, J. E. Rowe and S. B. Christman: Phys. Rev. B15 (1977) 3844.
- 4) R. H. Williams, J. V. McCanny, R. B. Murray, L. Ley and P. C. Kemeny: J. Phys. C10 (1977) 1223.
- 5) F. Antonangeli, M. Piacentini, A. Balzarotti, V. Grasso, R. Girlanda and E. Doni: Nuovo Cimento 51B (1979) 181.
- 6) N. J. Shevfhik, J. Tejada and M. Cardona: Phys. Rev. B9 (1974) 2627.
- 7) K. Hübner and M. Schäfer: Phys. Status Solidi b96 (1979) K63.
- 8) K. Hübner: Phys. Status Solidi a40 (1977) 130; Phys. Status Solidi a42 (1977) 501.
- 9) K. Hübner and F. Bechstedt: Phys. Status Solidi b96 (1979) 351; Phys. Status Solidi b96 (1979) 595.
- 10) F. Bechstedt, R. Enderlein and R. Wisniewski: Phys. Status Solidi b107 (1981) 637.
- 11) J. C. Phillips: *Bands and Bonds in Semiconductor*
 (Academic Press, New York and London, 1973) p. 90.
- 12) R. M. A. Lieth: *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structure, vol. I, Preparation and Crystalgrowth of Materials with Layered Structure*, ed. R. M. A. Lieth (D. Reidal, Dordrecht, 1977) p.225.
- 13) N. Kuroda and Y. Nishina: J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 2969.
- 14) A. Nakanishi and T. Matsubara: J. Phys. Soc. Jpn. 51 (1982) 1339.
- 15) A. Nakanishi and T. Matsubara: J. Phys. Soc. Jpn. 51 (1982) 3219.

- 16) H. Iwakuro, C. Tatusyama and S. Ichimura: Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) 94.
- 17) I. Miyake, T. Tambo and C. Tatusyama: Jpn. J. Appl. Phys. **23** (1984) 172.
- 18) T. Tambo and C. Tatusyama: Jpn. J. Appl. Phys. **23** (1984) 397.
- 19) A. van der Ziel: *Solid State Physical Electronics, vol. 1*
(Prentice-Hall, New Jersey, 1957)
- 20) S. Evans: Chem. Phys. Lett. **23** (1973) 134.
- 21) J. C. Phillips: Phys. Rev. **188** (1969) 1225.
- 22) V. P. Gupta, A. Gupta and V.K. Srivastava: Phys. Status Solidi **b108** (1981) 323.
- 23) A. Kuhn and A. Chevy: Acta. Crystallogr. **B32** (1976) 983.
- 24) S. Jandl and J. L. Brebner: Phys. Rev. **B13** (1976) 686
- 25) P. A. Linksgman, D.C. Etienne and B. Bachet: Acta. Crystallogr. **B31** (1975) 1252.
- 26) C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics, 4th Edition*
(Johnwiley and Sons. Inc., New York, 1971) p. 112.
- 27) J. A. Van Vechten: Phys. Rev. **182** (1969) 891.
- 28) J.C. Phillips: Rev. Mod. Phys. **42** (1970) 317.

(日本物理学会にて講演 1983年3月27日, 1983年10月14日, 1984年10月5日)

(Received October 31 1985)

ソリトン方程式に作用する変換群とその代数的構造

富山大学工学部情報処理講座 川 田 勉

1. 緒 言

流体力学、プラズマ物理学等の分野で確立されたソリトンの概念は、Yang と Mill に始まった非可換ゲージ理論に於いても重要である。強い相互作用を対象とする量子色力学は、Yang-Mill 方程式によって記述されると信じられているがその解析は古典的な議論に限っても強い非線形性と高次元である事等から非常に難しくなっている。¹⁾ しかし、ソリトン理論として興味深いものであって、これによって新しい現象、概念が引き出せる可能性がある。実際、場の理論に於いては対称性が重視され従って保存量、変換群等に関する研究が精力的に行なわれた。

基本的な性質を明らかにする為に扱いが簡単な時間-空間 2 次元の模型が幾つも導入されたが、多くは可積分系である事が判明した。²⁾ ところが自己双対型と称する Y-M 方程式が解かれるにおよんで³⁾、これら一連の方程式に共通に内包される無限ケの保存量、多ソリトン解の存在等の性質を幾可学的な立場から説明しようとする事が試みられた。1976年、Pohlmeyer は⁴⁾ ラグランジアンに拘束条件を課す事によって $O(N)$ 不変なカイラル場を構成し、これが逆散乱スキームで定式化され無限ケのローカル保存量(微分項のみから成る)が存在する事を示した。引続き積分項から成るノンローカル保存量の存在も見出された。⁵⁾ これとは別に Dolan-Roos⁶⁾ は変換群を調べ隠された対称性(又はデュアル対称性)にノンローカルな保存則が関係している事を指摘し、次いでこれに関する Noether Current を見出した。Eichenherr-Forgel は、⁷⁾ これらの議論を微分幾可学的に見直し、対称空間上に積分可能なカイラル方程式を構成した。これらの研究を通して明らかにされた注目すべき事は、デュアル対称性が無限ケの保存則や多ソリトン解を生じる Lax 表示を与え、しかもその対称性の無限小変換が無限次元リー代数を満たす点である。この代数が数学でいう所の Kac-Moody リー代数と呼ばれるものである。Dolan は⁸⁾ これを演算子的手法で得たのに対し、上野-中村は⁹⁾ リーマン・ヒルベルト問題を利用した。後者の方が一般性があると思われ、Eichenherr¹⁰⁾、Chaw-肥川^{11, 12)} 等に受け継がれ普通にソリトン方程式と称されている物にも応用された。上述の如く、Kac-Moody 代数は非線形方程式の積分可能性に密接に又は根源的に関係していると思われるが、その物理的意味には不明な点が多い。

本文では Eichenherr 等⁷⁾ に従ってカイラル方程式の導出を示し、上野等による リーマン・ヒルベルト変換を説明する。さて元来逆散乱法はグローバルな解析を可能にする物であった。場の理論などに現れる方程式をグローバルに扱う意味は不明であるが、従来のソリトン方程式に対しては初期値問題の解法のみならず依然として意味があり、従って Kac-Moody 代数の研究等にもその様な処理ができるかどうか興味がある。我々はグローバルな逆散乱法で得られた事実が変換群の性質にどの様に反映されるかを調べる。すでに我々が調べて来た $N \times N$ 次行列固有値方程式の理論¹³⁾ を利用して リーマン・ヒルベルト変換のグローバルな表示が得られる。上野等の物は閉曲線上にスペクトラムが取られたのに対し、我々のものは全実軸上にあつて特異な積分表示を取る。変換のパラメータは散乱行列の三角分解成分から成る。無限小変換はリー環を成しており、Kac-Moody 環の構造を持つ事が示される。

2. 対称空間上の非線形シグマ模型

Eichenherr と Forgell は, Pohlemeyer とは異なり, シグマ模型の幾可学的本質を対称空間に求めた。ここでゲージ変換を数学的に把握するために, 彼等の議論を概観する。

ある群 G に対し, 一ケの部分群 H , 又商群 $K (= G/H)$ を考え, 各リ一環を $\mathcal{L}(G)$ 等と記すものとすれば, まず次式が成立つ,

$$\mathcal{L}(G) = \mathcal{L}(H) + \mathcal{L}(K). \quad (2.1)$$

群 G 上に値を持つ場 $g(x, t)$ に関し, $\mathcal{Q}_\mu (= g^{-1} \partial_\mu g, \mu=0,1)$ を定義すると,

$$\partial_\mu \mathcal{Q}_\nu - \partial_\nu \mathcal{Q}_\mu + [\mathcal{Q}_\mu, \mathcal{Q}_\nu] = 0. \quad (2.2)$$

対称空間の定義によれば, (2.1) の各リ一環は次式を満たす。

$$[\mathcal{L}(H), \mathcal{L}(H)] \subset \mathcal{L}(H), [\mathcal{L}(K), \mathcal{L}(K)] \subset \mathcal{L}(H), [\mathcal{L}(H), \mathcal{L}(K)] \subset \mathcal{L}(K). \quad (2.3)$$

この時 (2.1) 右辺は直和分解ができて, しかも $\mathcal{L}(H)$ と $\mathcal{L}(K)$ を互いに直交するとして, \mathcal{Q}_μ を一意に $\mathcal{L}(H)$ と $\mathcal{L}(K)$ の成分 H_μ, K_μ に分解できる,

$$\mathcal{Q}_\mu \triangleq g^{-1} \partial_\mu g = H_\mu + K_\mu \subset \mathcal{L}(G). \quad (2.4)$$

$$\begin{array}{cc} \cap & \cap \\ \mathcal{L}(H) & \mathcal{L}(K) \end{array}$$

(2.4) を (2.2) に代入して, (2.3) の条件を使えば,

$$0 = \partial_\mu H_\nu - \partial_\nu H_\mu + [H_\mu, H_\nu] + [K_\mu, K_\nu] \subset \mathcal{L}(H), \quad (2.5a)$$

$$0 = \partial_\mu K_\nu - \partial_\nu K_\mu + [H_\mu, K_\nu] + [K_\mu, H_\nu] \subset \mathcal{L}(K). \quad (2.5b)$$

次に G の部分群 H 上に値を取る $h(x, t)$ によりゲージ変換を定義する,

$$g \longrightarrow gh \quad h \in H, \quad (2.6a)$$

$$\mathcal{Q}_\mu \longrightarrow h^{-1} \mathcal{Q}_\mu h + h^{-1} \partial_\mu h \subset \mathcal{L}(G). \quad (2.6b)$$

(2.6b) 右辺は, (2.4) を代入して

$$h^{-1} (H_\mu + K_\mu) h + h^{-1} \partial_\mu h = (h^{-1} H_\mu h + h^{-1} \partial_\mu h) + h^{-1} K_\mu h,$$

$$\begin{array}{cc} \cap & \cap \\ \mathcal{L}(H) & \mathcal{L}(K) \end{array}$$

と直和分解できて, 次の様な射影成分の変換を得る,

$$H_\mu \longrightarrow h^{-1} H_\mu h + h^{-1} \partial_\mu h, \quad K_\mu \longrightarrow h^{-1} K_\mu h. \quad (2.7)$$

明らかに \mathcal{Q}_μ の射影空間 $\mathcal{L}(H), \mathcal{L}(K)$ への直和分解は, ゲージ変換 (2.6a) のもとで不変となっているが, その直接の理由は, 各リ一環が (2.3) の条件を満たす, つまり $\mathcal{L}(G)$ が対称空間に選ばれたからである。

ゲージ変換のもとで不変なラグランジアンを作りたい。(2.7)によれば, $\det K_\mu$ 又は $\text{Tr.} K_\mu$ 等はゲージ不変となっている。この事実に着目して, 次の様にラグランジアンを定義する。

$$\mathcal{L}(x, t) \triangleq \frac{1}{2} \text{Tr.} (K_\mu K^\mu) = \frac{1}{2} \text{Tr.} (D_\mu g \cdot \overline{D^\mu g}) = \frac{1}{2} \text{Tr.} (J_\mu J^\mu). \quad (2.8)$$

但し、 D_μ, J_μ 等はそれぞれ共変微分、カレントと称して、以下の様に定義する、

$$D_\mu g \triangleq \partial_\mu g - g H_\mu, \quad \overline{D_\mu g} \triangleq -\partial_\mu g^{-1} - H_\mu g^{-1}, \quad (2.9)$$

$$J_\mu \triangleq D_\mu g \cdot g^{-1}, \quad J^\mu = D^\mu g \cdot g^{-1}. \quad (2.10)$$

(2.8)右辺の変形を説明しておく。(2.4)から $K_\mu = g^{-1} \partial_\mu g - H_\mu \triangleq g^{-1} D_\mu g$, $K^\mu = g^{-1} D^\mu g$ であり、更に $g^{-1} D^\mu g = -\partial^\mu g^{-1} \cdot g - H^\mu = \overline{D^\mu g} \cdot g$ を使えば、対角和の性質も使うと、

$$\begin{aligned} \text{Tr.} (K_\mu K^\mu) &= \text{Tr.} (g^{-1} D_\mu g \cdot g^{-1} D^\mu g) = \text{Tr.} (g^{-1} D_\mu g \cdot \overline{D^\mu g} \cdot g) \\ &= \text{Tr.} (D_\mu g \cdot \overline{D^\mu g}) = \text{Tr.} (J_\mu J^\mu), \end{aligned}$$

を得る。(2.8)のカレント表示を変分して、オイラー・ラグランジ方程式を求めよう。テンソルの性質 $\delta J_\mu \cdot J^\mu = \delta J^\mu \cdot J_\mu$ から、

$$\delta \mathcal{L} \triangleq \text{Tr.} (J_\mu \delta J^\mu) = 0. \quad (2.11)$$

H^μ を固定する事に注意してやれば、

$$\begin{aligned} \delta J^\mu &= \delta(D^\mu g) \cdot g^{-1} - J^\mu \delta g \cdot g^{-1} \\ &= \partial^\mu (\delta g) \cdot g^{-1} - \delta g \cdot H^\mu g^{-1} - J^\mu \delta g \cdot g^{-1}, \\ \text{Tr.} (J_\mu \delta J^\mu) &= \text{Tr.} (-\partial^\mu (g^{-1} J_\mu) \cdot \delta g - H^\mu g^{-1} J_\mu \delta g - g^{-1} J_\mu J^\mu \delta g) \\ &= \text{Tr.} (\{g^{-1} D^\mu g \cdot g^{-1} + H_\mu g^{-1}\} J_\mu \delta g - g^{-1} \partial^\mu J_\mu \delta g - H_\mu g^{-1} J_\mu \delta g - g^{-1} J_\mu J^\mu \delta g). \\ &\therefore \text{Tr.} (g^{-1} \partial^\mu J_\mu \delta g) = 0. \end{aligned} \quad (2.12)$$

今行列 δB を A に独立、又 $A = \sum_{i,j} |i\rangle a_j^i \langle j|$ 等と書けば、 $\text{Tr.} (A \delta B) = 0$ は、

$$\sum_i \langle a^i | \delta b_i \rangle = 0,$$

と書ける。すべての列ベクトル $|\delta b_i\rangle$ の各成分は独立に振舞うので、 $\langle a^i | = 0$ 、つまり $A = 0$ でなければならない。(2.12)と $A = g^{-1} \partial^\mu J_\mu$ と対応でき、 $\det g \neq 0$ として、次の運動方程式を得る。

$$\partial^\mu J_\mu = 0. \quad (2.13)$$

カイラル方程式を導こう。 $J_\mu = D_\mu g \cdot g^{-1} = g K_\mu g^{-1}$ を(2.13)に代入して、

$$\mathcal{D}^\mu K_\mu \triangleq \partial^\mu K_\mu + [g^{-1} \partial^\mu g, K_\mu] = 0. \quad (2.14)$$

光円錐座標 $\{\xi = (t+x)/2, \eta = (t-x)/2\}$ を導く。微分、添字の明確な規約が必要である。

$$\begin{aligned} \partial_\mu A \cdot \partial^\mu B &= \frac{1}{4} \{ (\partial_\eta + \partial_\xi) A \cdot (\partial_\eta + \partial_\xi) B - (\partial_\eta - \partial_\xi) B \cdot (\partial_\eta - \partial_\xi) A \} \\ &= \frac{1}{2} (\partial_\xi A \cdot \partial_\eta B + \partial_\eta A \cdot \partial_\xi B), \\ H_0 &= \frac{1}{2} (H_\xi + H_\eta), \quad H_1 = -H^1 = \frac{1}{2} (H_\xi - H_\eta). \quad (K_\mu \text{も同様}) \end{aligned} \quad (2.15)$$

(2.15) を (2.5 b), (2.14) に代入してそれぞれを光円推座標系に直す,

$$\partial_{\xi} K_{\eta} - \partial_{\eta} K_{\xi} + [K_{\xi}, H_{\eta}] + [H_{\xi}, K_{\eta}] = 0, \quad (2.16a)$$

$$\partial_{\xi} K_{\eta} + \partial_{\eta} K_{\xi} + [H_{\xi}, K_{\eta}] + [H_{\eta}, K_{\xi}] = 0. \quad (2.16b)$$

辺々の和差を取れば,

$$\mathcal{D}_{\eta} K_{\xi} \triangleq \partial_{\eta} K_{\xi} + [H_{\eta}, K_{\xi}] = 0, \quad \mathcal{D}_{\xi} K_{\eta} = 0. \quad (2.17)$$

J_{μ} も (2.15) に従って J_{ξ}, J_{η} に直すと, (2.10) は次の様になる。

$$J = \partial_{\xi} g \cdot g^{-1} - g H_{\xi} g^{-1}, \quad J_{\eta} = \partial_{\eta} g \cdot g^{-1} - g H_{\eta} g^{-1}.$$

これを適当に微分して組合わせると, カイラル方程式を得る。

$$\partial_{\eta} J_{\xi} - \partial_{\xi} J_{\eta} + 2[J_{\xi}, J_{\eta}] = 0, \quad \partial_{\eta} J_{\xi} + \partial_{\xi} J_{\eta} = 0, \quad (2.18)$$

前者は $g[K_{\eta}, K_{\xi}]g^{-1} = [J_{\eta}, J_{\xi}]$ に注意すればすぐ求まる。後者には, $J_{\xi} = gK_{\xi}g^{-1}, J_{\eta} = gK_{\eta}g^{-1}$

と

$$\partial_{\eta} J_{\xi} + \partial_{\xi} J_{\eta} = g([K_{\xi}, H_{\eta}] + [K_{\eta}, H_{\xi}])g^{-1} + [\partial_{\eta} g \cdot g^{-1}, J_{\xi}] + [\partial_{\xi} g \cdot g^{-1}, J_{\eta}],$$

$$\partial_{\eta} g \cdot g^{-1} = g(H_{\eta} + K_{\eta})g^{-1}, \quad \partial_{\xi} g \cdot g^{-1} = g(H_{\xi} + K_{\xi})g^{-1},$$

を使えば良い。(2.17) から容易に $\partial_{\xi} \text{Tr. } K_{\eta}^n = \partial_{\eta} \text{Tr. } K_{\xi}^n = 0 (n=1, 2, \dots)$ なる保存則が導ける。Brezin 等の方法¹⁴⁾ によりノンローカル保存則も導ける。

3. リーマン・ヒルベルト変換

(2.18) が逆散乱スキームで表現される事は良く知られており, しかもリーマン・ヒルベルト問題により定式化できる。実際, 次の線形連立系

$$\frac{\partial R}{\partial \xi} = (\gamma^{-1} - 1) R J_{\xi}, \quad \frac{\partial R}{\partial \eta} = (\gamma - 1) R J_{\eta} \quad (3.1)$$

は, クロス微分すれば判るように, (2.18) に相当する。但し, γ はパラメータである。

(3.1) に J_{ξ}^0, J_{η}^0 なる (2.18) の trivial な解を代入し, 対応する $R = R_0$ を考える。それで次のリーマン・ヒルベルト問題を設定する。

$$\chi_{-}(\gamma) = \chi_{+}(\gamma) G(\gamma) \quad \gamma \in \mathbb{C}, \quad (3.2a)$$

$$G(\gamma) \triangleq R_0^{-1}(\gamma) W(\gamma) R_0(\gamma). \quad (3.2b)$$

但し, \mathbb{C} は r -平面上のある閉曲線で $\chi_{-}(\gamma), \chi_{+}(\gamma)$ はそれぞれ \mathbb{C} の内部, 外部に解析接続される。

又, $W(\gamma)$ は (ξ, η) に独立とされる。これより次式が成立つ,

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = (1 - \gamma^{-1}) [J_{\xi}^0, G], \quad \frac{\partial G}{\partial \eta} = (1 - \gamma) [J_{\eta}^0, G]. \quad (3.3)$$

リーマン・ヒルベルト問題 (3.2) の意味を考えるには, (3.3) を (3.2) に代入して, \mathbb{C} の内外部共に解析的となる函数を構成すれば良い。これによって, non-trivial な J_{ξ}, J_{η} が構成できる。実際に, それを含んだ次の方程式が作れる。

$$\begin{cases} \frac{\partial \chi_{\pm}}{\partial \xi} = (1 - \gamma^{-1}) (J_{\pm} \chi_{\pm} - \chi_{\pm} - \chi_{\pm} J_{\pm}^0), \\ \frac{\partial \chi_{\pm}}{\partial \eta} = (1 - \gamma) (J_{\mp} \chi_{\pm} - \chi_{\pm} J_{\mp}^0). \end{cases} \quad (3.4)$$

これをクロス微分すれば、やはり (2.18) が得られるのである。結局、(2.18) を解く事は (3.4) を解く事に等しいと言える。けれど、より直接的には (3.2) のリーマン・ヒルベルト問題を解く事でもある。(3.2b) の $W(\gamma)$ が 1 に充分近いと、 $\chi_{\pm}(\gamma)$ は 1 に近い事が判る。ここに $\chi_{\pm}(\gamma)$ の線形変換群としての役割が期待される。これをリーマン・ヒルベルト変換と称し、以下それを概括する。

さて閉曲線 C 上で、

$$\begin{aligned} \chi_{-}(\gamma) \chi_{-}^{-1}(\gamma') - \chi_{+}(\gamma) \chi_{+}^{-1}(\gamma') &= \chi_{-}(\gamma) \{1 - G^{-1}(\gamma) G(\gamma')\} \chi_{-}^{-1}(\gamma') \\ &= -\chi_{+}(\gamma) \{1 - G(\gamma) G^{-1}(\gamma')\} \chi_{+}^{-1}(\gamma'), \end{aligned} \quad (3.5)$$

が成立ち、これから $\chi_{+}(\gamma)$ (又は $\chi_{-}(\gamma)$) を C の内部 (又は C の外部) へ解析接続できる。境界条件として $\chi_{+}(0) = 1$ を指定すると、

$$\chi_{+}(\gamma) = 1 + \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{\gamma d\gamma'}{\gamma'(\gamma' - \gamma)} \chi_{+}(\gamma') \{1 - G(\gamma') G^{-1}(\gamma)\}, (\gamma \in C_{+}) \quad (3.6)$$

が得られる。積分路は C 上であるので $\gamma' = \gamma$ での特異性を本来は考慮すべきなのだが、 $G(\gamma) G^{-1}(\gamma) = 1$ によりそれは取除かれ積分は正則な物と考えて良い。この特異性の相殺は非常に特徴的な点である。積分路を実軸全体を含んだものに変形できるか? $|\gamma'| \rightarrow \infty$ で $\chi_{+}(\gamma') \rightarrow 1$ より積分が無限大になる。この点を回避する事によってグローバルな解析が可能になる。次節でそれは扱われる。

(3.6) において $W(\gamma) \cong 1$ の条件を明確にしよう。それで、

$$W(\gamma) = \exp\{-\delta X(\gamma)\}, \quad (0 < \delta \ll 1) \quad (3.7)$$

とすると、

$$G(\gamma) \cong 1 - R_0^{-1}(\gamma) \delta X(\gamma) R_0(\gamma), \quad (3.8)$$

となり、 $1 - G(\gamma') G^{-1}(\gamma) = \delta\{V_X(\gamma') - V_X(\gamma)\}$ を得る。但し、 $V_X = R_0^{-1} X R_0$ である。これらを (3.6) に代入してやるのだが注意が必要である。つまり δ の一次オーダーの式

$$\chi_{+}(\gamma) \cong 1 + \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{\gamma d\gamma'}{\gamma'(\gamma' - \gamma)} \delta\{V_X(\gamma') - V_X(\gamma)\},$$

において、 $V_X(\gamma')$ の項は定数となり、積分路の意味を厳密にする必要がある。結論として、 $\gamma' = 0$ と $\gamma' = \gamma$ を内に含む積分路 $C_{0,\gamma}$ 上で積分するものとする。次の関係を得る、

$$\chi_{+}(\gamma) \cong 1 + \frac{\delta}{2\pi i} \int_{C_{0,\gamma}} \frac{\gamma d\gamma'}{\gamma'(\gamma' - \gamma)} V_X(\gamma'). \quad (3.9)$$

これによれば、リーマン・ヒルベルト変換は δX により特徴付けられている事が判る。今 2 種の函数 $\delta X \delta Y$ で特徴付けられた変換を考え、それらを合成する 2 種の変換を作ろう。この合成写像はもちろん一致しないのであるが、この相異を抽出するのがリー環である。つまり変換の交換子を取り出すのであり、ここに Kac-Moody 代数という興味深い構造が発見された。次節でこれを詳述しよう。

4. $N \times N$ スペクトラル方程式の線形変換と Kac-Moody 代数

最近我々は $N \times N$ スペクトラル方程式をリーマン・ヒルベルト問題の観点より調べ、¹³⁾ S 行列の三角

角行列分解を利用して2乗固有函数とその規格直交性、付随する非線形発展方程式の線形化とその積分等を論じた。もともとKac-Moody代数の構造をソリトン方程式に見出したいために、ポテンシャルと散乱データの間の線形変換を調べたが、今ここにそれをKac-Moody代数に応用できる事になった。紙面の節約上 $N \times N$ スペクトラル方程式に関する予備事項及び記法は省略する。これらは参考文献(13)にあるものに従うので随時参照されたい。

$N \times N$ スペクトラル方程式 $\Phi_x = (i\lambda A + Q)\Phi$ (添字 x は x 微分)に対応するリーマン・ヒルベルト問題は、

$$[\tilde{\Theta}_N^T]^T \Theta_P^U = e^{i\xi Ax} [\tilde{S}_N^T]^T S_P^U e^{-i\xi Ax} \quad (\xi = \text{Re.} \lambda), \quad (4.1)$$

で与えられる。肩字の P, N は λ 平面上の $\text{Im} \lambda$ の正負半面への解析接続可能性を、又 S_P^U 等の添字 U, L は S 行列の上下三角分解に関した意味を持つ。(4.1)を変分すれば、次式を得る、

$$\delta \Theta_P^U [\tilde{\Theta}_L^T]^T + \Theta_N^L [\delta \tilde{\Theta}_N^T]^T = \delta \mathcal{E}_{NP}, \quad (4.2a)$$

$$\delta \mathcal{E}_{NP} = \Theta_N^L e^{i\xi Ax} \delta ([\tilde{S}_N^T]^T S_P^U) e^{-i\xi Ax} [\tilde{\Theta}_L^T]^T. \quad (4.2b)$$

但し、 $(\Theta_P^U)^{-1} = (\tilde{\Theta}_L^T)^T, (\Theta_N^L)^{-1} = (\tilde{\Theta}_N^T)^T$ を使った。(4.2)は、ポテンシャル $Q(x)$ と $Q(x) + \delta Q(x)$ を持った系の間の関係を与える。そこで函数 Θ に関する変換を定義しよう。

$$\Theta_P^U + \delta \Theta_P^U = \chi_P^U \Theta_P^U, \quad \tilde{\Theta}_N^T + \delta \tilde{\Theta}_N^T = \tilde{\chi}_N^T \tilde{\Theta}_N^T. \quad (4.3)$$

(4.3)は次の様書き直せる、

$$\delta \Theta_P^U [\Theta_P^U]^{-1} = \chi_P^U - 1, \quad ([\tilde{\Theta}_N^T]^T)^{-1} [\delta \tilde{\Theta}_N^T]^T = [\tilde{\chi}_N^T]^T - 1. \quad (4.4)$$

(4.4)を(4.2a)に使うとPlemeljの公式から

$$\chi_P^U(\lambda) = 1 + \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\xi}{\xi - \lambda} \delta \mathcal{E}_{NP}(\xi, x) \quad (\text{Im} \lambda > 0), \quad (4.5)$$

を得る。 $\lambda \rightarrow \xi + i0$ として(3.6)に対応した関係を得るべきである。けれど両者には根本的な相違がある。(4.5)では、その特異積分は本質的であり、一方積分路の長さは $\delta \mathcal{E}_{NP}$ に弱い条件を要するのみで、実際上はそれは満たされるのである。さて、 $N \times N$ スペクトラル問題において、 S_P^U, \tilde{S}_N^T の各上三角行列は互いに独立な散乱データである。それで $\delta \mathcal{E}$ を次の様に書き直す。

$$\delta \mathcal{E} = \delta \mathcal{E}^P - \delta \mathcal{E}^N,$$

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{E}^P &\triangleq \Theta_P^U e^{i\xi Ax} [\tilde{S}_L^T]^T \delta S_P^U e^{-i\xi Ax} [\tilde{\Theta}_L^T]^T = \Phi_P^U [\tilde{S}_L^T]^T \delta S_P^U [\tilde{\Phi}_L^T]^T, \\ \delta \mathcal{E}^N &\triangleq \Theta_N^L e^{i\xi Ax} [\tilde{S}_N^T]^T \delta S_N^L e^{-i\xi Ax} [\tilde{\Theta}_N^T]^T = \Phi_N^L [\tilde{S}_N^T]^T \delta S_N^L [\tilde{\Phi}_N^T]^T. \end{aligned} \quad (4.6)$$

但し

$$\Phi_P^U \triangleq \Theta_P^U e^{i\xi Ax}, \quad \tilde{\Phi}_N^T \triangleq \tilde{\Theta}_N^T e^{-i\xi Ax}. \quad (4.7)$$

(4.3), (4.7)から $\chi_P^U, \tilde{\chi}_N^T$ は、(4.4)と同様に $\Phi_P^U, \tilde{\Phi}_N^T$ の変換を表現する。今後は、 Φ 函数で系を記述してゆこう。

合成写像を論じるために、以下の如く記法の節約をしておく。

$$\begin{aligned} \chi_P^U &\rightarrow \chi, [\tilde{\chi}_N^T]^T \rightarrow \bar{\chi}, \quad \Phi_P^U \rightarrow \Phi, [\tilde{\Phi}_N^T]^T \rightarrow \bar{\Phi}, \\ [\tilde{S}_L^T]^T \delta S_P^U &\rightarrow \delta X, [\tilde{S}_N^T]^T \delta S_N^L \rightarrow \delta \bar{X}, \quad \delta \mathcal{E}^P \rightarrow \delta \mathcal{E}, \quad \delta \mathcal{E}^N \rightarrow \delta \bar{\mathcal{E}}. \end{aligned} \quad (4.8)$$

又, $\chi(\lambda)$, $\bar{\chi}(\lambda)$ は $\lambda \rightarrow \xi \pm i0$ として,

$$\chi(\xi) = 1 + I^{(+)}[\delta \hat{\Xi}], \quad \bar{\chi}(\xi) = 1 - I^{(-)}[\delta \hat{\Xi}], \quad (4.9)$$

と書ける。但し, 積分作用素 $I^{(\pm)}[\cdot]$ 及び被積分函数 $\delta \hat{\Xi}$ は

$$I^{(\pm)}[\cdot] = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\xi'}{\xi' - (\xi \pm i0)} [\cdot], \quad \delta \hat{\Xi} = \delta \Xi - \delta \bar{\Xi}. \quad (4.10)$$

(4.9) によれば, 変換 $\hat{\chi}(\triangleq \{\chi, \bar{\chi}\})$ は $\delta \hat{X}(\triangleq \{\delta X, \delta \bar{X}\})$ によりパラメタライズされる他に, それが作用する状態 $\hat{\Phi}(\triangleq \{\Phi, \bar{\Phi}\})$ にも依存している。けれど $\delta \hat{X}$ により変換を規定する事は依然として意味がある。ここである基底状態 $\hat{\Phi}_0^{(0)}$ を考え, これに $\delta \hat{X}_\alpha, \delta \hat{X}_\beta$ で規定された変換 $\hat{\chi}^\alpha, \hat{\chi}^\beta$ を作用して, 第一励起状態 $\hat{\Phi}_\alpha^{(1)}, \hat{\Phi}_\beta^{(1)}$ を誘起し, 更に, 逆に $\hat{\chi}^\beta, \hat{\chi}^\alpha$ を作用して, 第二励起状態 $\hat{\Phi}_\beta^{(2)}, \hat{\Phi}_\alpha^{(2)}$ を構成する,

$$\hat{\Phi}_\beta^{(2)} = \hat{\chi}^\beta \hat{\chi}^\alpha \hat{\Phi}_0^{(0)}, \quad \hat{\Phi}_\alpha^{(2)} = \hat{\chi}^\alpha \hat{\chi}^\beta \hat{\Phi}_0^{(0)}. \quad (4.11)$$

(4.9) が δ 一次の変分のみしか示してないが, 逆に云えば $\hat{\chi}$ のパラメータに関する微分可能性を想定しており, 当然 $\hat{\chi}$ はある閉部分リー群 G を成す。いわゆる接ベクトル空間は $\hat{\chi}$ の単位球におけるパラメータの微分であり, その空間が存在してリー環 $\mathcal{L}(G)$ となる。この事は換言すると, G 上の交換子 $[\hat{\chi}^\alpha, \hat{\chi}^\beta]$ は δ^2 のオーダーで $\mathcal{L}(G)$ に属する事を意味する。 δ を微小パラメータと考えても良い事から, (4.9) の $\chi, \bar{\chi}$ の接ベクトルは $I^{(\pm)}[\delta \hat{\Xi}]$ で与えられる。故に $I^{(\pm)}[\cdot]$ の空間におけるその交換子は対応する群元の交換子に一致する。

$$[\hat{\chi}^\alpha, \hat{\chi}^\beta] \simeq [I^{(\pm)}[\delta \hat{\Xi}^\alpha], I^{(\pm)}[\delta \hat{\Xi}^\beta]]. \quad (4.12)$$

δ を微小数値とするともっとはっきりするが, δ^2 のオーダーとなるのは, α, β のクロスするケースのみが寄与するのであって, それ故に $\hat{\chi}$ の展開は依然として (4.9) の形で十分なのである。

さて (4.6), (4.8) によれば,

$$\delta \Xi_\alpha^{(0)} = \Phi_0^{(0)} \delta X^\alpha [\Phi_0^{(0)}]^{-1}, \quad \delta \bar{\Xi}_\alpha^{(0)} = [\bar{\Phi}_0^{(0)}]^{-1} \delta \bar{X}^\alpha \bar{\Phi}_0^{(0)}, \quad (4.13)$$

$$\delta \Xi_\beta^{(1)} = \Phi_\alpha^{(1)} \delta X^\beta [\Phi_\alpha^{(1)}]^{-1}, \quad \delta \bar{\Xi}_\beta^{(1)} = [\bar{\Phi}_\alpha^{(1)}]^{-1} \delta \bar{X}^\beta \bar{\Phi}_\alpha^{(1)},$$

と書いて, $\Phi_\alpha^{(1)} = (1 + I^{(+)}[\delta \hat{\Xi}_\alpha^{(0)}]) \Phi_0^{(0)}$, $\Phi_\beta^{(2)} = (1 + I^{(+)}[\delta \hat{\Xi}_\beta^{(1)}]) \Phi_\alpha^{(1)}$ 等となる。ここで特に,

$$\begin{aligned} \delta \Xi_\beta^{(1)} &= (1 + I^{(+)}[\delta \hat{\Xi}_\alpha^{(0)}]) \Phi_0^{(0)} \delta X^\beta [\Phi_0^{(0)}]^{-1} (1 - I^{(+)}[\delta \hat{\Xi}_\alpha^{(0)}]) \\ &= \delta \Xi_\beta^{(0)} + [I^{(+)}[\delta \hat{\Xi}_\alpha^{(0)}], \delta \Xi_\beta^{(0)}], \end{aligned} \quad (4.14a)$$

$$\delta \bar{\Xi}_\beta^{(1)} = \delta \bar{\Xi}_\beta^{(0)} + [I^{(+)}[\delta \hat{\Xi}_\alpha^{(0)}], \delta \bar{\Xi}_\beta^{(0)}]. \quad (4.14b)$$

Plemelj の公式 $I^{(-)}[F] = I^{(+)}[F] - F$ によれば (4.14) は

$$\delta \hat{\Xi}_\beta^{(1)} = \delta \hat{\Xi}_\beta^{(0)} + [I^{(+)}[\delta \hat{\Xi}_\alpha^{(0)}], \delta \hat{\Xi}_\beta^{(0)}] + [\delta \hat{\Xi}_\alpha^{(0)}, \delta \bar{\Xi}_\beta^{(0)}] \quad (4.15)$$

となる。(4.13), (4.15) を使って合成写像 $\chi^\beta \chi^\alpha$ を計算できる,

$$\begin{aligned} \chi^\beta \chi^\alpha &= (1 + I^{(+)}[\delta \hat{\Xi}_\beta^{(1)}]) (1 + I^{(+)}[\delta \hat{\Xi}_\alpha^{(0)}]) \\ &= 1 + I^{(+)}[\delta \hat{\Xi}_\alpha^{(0)} + \delta \hat{\Xi}_\beta^{(0)}] + I^{(+)}[\delta \hat{\Xi}_\alpha^{(0)}, \delta \bar{\Xi}_\beta^{(0)}] + [I^{(+)}[\delta \hat{\Xi}_\alpha^{(0)}], \delta \hat{\Xi}_\beta^{(0)}] + I^{(+)}[\delta \hat{\Xi}_\beta^{(0)}] I^{(+)}[\delta \hat{\Xi}_\alpha^{(0)}]. \end{aligned}$$

交換子は次の様になる。

$$[\chi^\beta, \chi^\alpha] = J_1 + J_2 + J_3 + J_4, \quad (4.16)$$

$$J_1 = I^{(+)}[\delta \hat{\mathcal{E}}_\alpha^{(0)}, \delta \bar{\mathcal{E}}_\beta^{(0)}] - I^{(+)}[\delta \hat{\mathcal{E}}_\beta^{(0)}, \delta \bar{\mathcal{E}}_\alpha^{(0)}],$$

$$J_2 = I^{(+)}[I^{(+)}[\delta \hat{\mathcal{E}}_\alpha^{(0)}], \delta \hat{\mathcal{E}}_\beta^{(0)}], \quad J_3 = -I^{(+)}[I^{(+)}[\delta \hat{\mathcal{E}}_\beta^{(0)}], \delta \hat{\mathcal{E}}_\alpha^{(0)}],$$

$$J_4 = [I^{(+)}[\delta \hat{\mathcal{E}}_\beta^{(0)}], I^{(+)}[\delta \hat{\mathcal{E}}_\alpha^{(0)}]].$$

ここで次の変形を行う。

$$\begin{aligned} J_2 + J_4 &= \frac{1}{(2\pi i)^2} \left\{ \int \frac{d\xi''}{\xi'' - (\xi + i0)} \int \frac{d\xi'}{\xi' - (\xi'' + i0)} - \int \frac{d\xi''}{\xi'' - (\xi + i0)} \int \frac{d\xi'}{\xi' - (\xi + i0)} \right\} \\ &\quad \times [\delta \hat{\mathcal{E}}_\alpha^{(0)}(\xi'), \delta \hat{\mathcal{E}}_\beta^{(0)}(\xi'')] \\ &= -\frac{1}{(2\pi i)^2} \int \frac{d\xi'}{\xi' - (\xi + i0)} \int \frac{d\xi''}{\xi'' - (\xi' - i0)} [\delta \hat{\mathcal{E}}_\alpha^{(0)}(\xi'), \delta \hat{\mathcal{E}}_\beta^{(0)}(\xi'')] \\ &= -I^{(+)}[\delta \hat{\mathcal{E}}_\alpha^{(0)}, I^{(-)}[\delta \hat{\mathcal{E}}_\beta^{(0)}]] = I^{(+)}[\delta \hat{\mathcal{E}}_\alpha^{(0)}, \delta \hat{\mathcal{E}}_\beta^{(0)}] + I^{(+)}[I^{(+)}[\delta \hat{\mathcal{E}}_\beta^{(0)}], \delta \hat{\mathcal{E}}_\alpha^{(0)}]. \end{aligned}$$

これを使うと (4.16) は次の様に整理される,

$$\begin{aligned} [\chi^\beta, \chi^\alpha] &= \{I^{(+)}[\delta \hat{\mathcal{E}}_\alpha^{(0)}, \delta \bar{\mathcal{E}}_\beta^{(0)}] + \frac{1}{2}I^{(+)}[\delta \hat{\mathcal{E}}_\alpha^{(0)}, \delta \hat{\mathcal{E}}_\beta^{(0)}]\} \\ &\quad + \{I^{(+)}[\delta \bar{\mathcal{E}}_\alpha^{(0)}, \delta \hat{\mathcal{E}}_\beta^{(0)}] + \frac{1}{2}I^{(+)}[\delta \hat{\mathcal{E}}_\alpha^{(0)}, \delta \hat{\mathcal{E}}_\beta^{(0)}]\} \\ &= \frac{1}{2}I^{(+)}[\delta \hat{\mathcal{E}}_\alpha^{(0)}, \delta \mathcal{E}_\beta^{(0)} + \delta \bar{\mathcal{E}}_\beta^{(0)}] + \frac{1}{2}I^{(+)}[\delta \mathcal{E}_\alpha^{(0)} + \delta \bar{\mathcal{E}}_\alpha^{(0)}, \delta \hat{\mathcal{E}}_\beta^{(0)}] \\ &= I^{(+)}[\delta \mathcal{E}_\alpha^{(0)}, \delta \mathcal{E}_\beta^{(0)}] - I^{(+)}[\delta \bar{\mathcal{E}}_\alpha^{(0)}, \delta \bar{\mathcal{E}}_\beta^{(0)}]. \end{aligned} \quad (4.17)$$

(4.13) 以降の計算をもう一方の交換子 $[\bar{\chi}^\beta, \bar{\chi}^\alpha]$ についても繰返して,

$$[\bar{\chi}^\beta, \bar{\chi}^\alpha] = -I^{(-)}[\delta \mathcal{E}_\alpha^{(0)}, \delta \mathcal{E}_\beta^{(0)}] + I^{(-)}[\delta \bar{\mathcal{E}}_\alpha^{(0)}, \delta \bar{\mathcal{E}}_\beta^{(0)}], \quad (4.18)$$

を得る。(4.17), (4.18)は(4.12)の実際の表示であるが, 実は次の表示を定義すると判るが, もっと重要な意味を持っている。つまり,

$$\begin{aligned} [\delta \mathcal{E}_\alpha^{(0)}, \delta \mathcal{E}_\beta^{(0)}] &= \Phi_\alpha^{(0)}[\delta X^\alpha, \delta X^\beta](\Phi_\alpha^{(0)})^{-1} \triangleq \delta \mathcal{E}_{\{\alpha, \beta\}}^{(0)}, \\ [\delta \bar{\mathcal{E}}_\alpha^{(0)}, \delta \bar{\mathcal{E}}_\beta^{(0)}] &\triangleq \delta \bar{\mathcal{E}}_{\{\alpha, \beta\}}, \end{aligned} \quad (4.19)$$

を導入すれば (4.17), (4.18) の各右辺は

$$I^{(\pm)}[\delta \mathcal{E}_\alpha^{(0)}, \delta \mathcal{E}_\beta^{(0)}] = I^{(\pm)}[\delta \mathcal{E}_{\{\alpha, \beta\}}^{(0)}], \quad I^{(\pm)}[\delta \bar{\mathcal{E}}_\alpha^{(0)}, \delta \bar{\mathcal{E}}_\beta^{(0)}] = I^{(\pm)}[\delta \bar{\mathcal{E}}_{\{\alpha, \beta\}}], \quad (4.20)$$

と書ける。 X, \mathcal{E} 等の肩字, 添字を変更して, $\delta X_\alpha, \delta X_\beta \rightarrow \delta X, \delta Y, \mathcal{E}_\alpha (= \Phi \delta X_\alpha \Phi^{-1}) \rightarrow \mathcal{E}_X, \mathcal{E}_\beta \rightarrow \mathcal{E}_Y$ とする。

$$[I^{(\pm)}[\delta \hat{\mathcal{E}}_X], I^{(\pm)}[\delta \hat{\mathcal{E}}_Y]] = I^{(\pm)}[\delta \hat{\mathcal{E}}_{\{X, Y\}}]. \quad (4.21)$$

これは無限小変換 $I^{(\pm)}[\delta \mathcal{E}_X]$ 等がリ一環を成す事を意味すると同時に、次の展開

$$\delta X(\lambda) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \lambda^{-n} \delta X^{(n)}, \quad [\delta X, \delta Y] = \sum_{n,m=-\infty}^{\infty} \lambda^{-(n+m)} [\delta X^{(n)}, \delta Y^{(m)}], \quad (4.22)$$

が一般に許されうる事から、次式が得られる。

$$[I^{(\pm)}[\delta \hat{\mathcal{E}}_X^{(n)}], I^{(\pm)}[\delta \hat{\mathcal{E}}_X^{(m)}]] = I^{(\pm)}[\delta \hat{\mathcal{E}}_X^{(k+l)}] \Big|_{(n+m)=(k+l)} \quad (4.23)$$

但し、右辺は $n+m=k+l$ を満たす (k, l) について和を取る必要がある。これがいわゆるKac-Moodyリー代数と呼ばれるものである。

$\delta X, \delta \bar{X}$ の定義(4.8)によれば χ^a, χ^b の変換に従って散乱データは、

$$S_V^b \rightarrow S_V^b + S_V^b \delta_a X \rightarrow S_V^b + S_V^b \delta_a X + S_V^b \delta_b X + S_V^b \delta_a X \delta_a X \delta_b X, \quad (4.24)$$

の如く変換される。つまり散乱データ側から見ると、 S_V^b が $(1 + \delta_a X)(1 + \delta_b X)$ なる単なる行列で変換されている。逆散乱法の観によれば系の状態は、{状態函数, 散乱データ, ポテンシャル}のいずれでも指定される。残されたポテンシャルについての変換は次式で与えられる。

$$\delta Q(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} [A, \phi \delta X \phi^{-1} - \bar{\phi}^{-1} \delta \bar{X} \bar{\phi}] (\xi, x) d\xi. \quad (4.25)$$

以上の議論では、無限小変換は $(\delta X, \delta \bar{X})$ で特徴付けられたが別の方法も考えられる。以下では互いに独立な散乱データ $\{U(\triangleq S_V^b), L(\triangleq S_V^b)\}$ で直接変換をパラメタライズしてやる。基底状態 $\{U_0^{-1}, L_0^{-1}\}$ を $\{\delta U_a, \delta L_a\}$ のぶんを変換すれば、次の状態は $\{U_0^{-1} - U_0^{-1} \delta U_a \cdot U_0^{-1}, L_0^{-1} - L_0^{-1} \delta L_a \cdot L_0^{-1}\}$ となる。この時(4.13)は単に $(\delta X^a, \delta \bar{X}^a)$ を $(\delta U_a, \delta L_a)$ に変更すれば良いが、(4.14)は次の様に変更を受ける。

$$\begin{cases} \delta \mathcal{E}_\beta^{(1)} = \delta \mathcal{E}_\beta^{(0)} + [I^{(+)}[\delta \hat{\mathcal{E}}_a^{(0)}], \delta \mathcal{E}_\beta^{(0)}] - \delta \mathcal{E}_a^{(0)} \cdot \delta \mathcal{E}_\beta^{(0)}, \\ \delta \bar{\mathcal{E}}_\beta^{(1)} = \delta \bar{\mathcal{E}}_\beta^{(0)} + [I^{(+)}[\delta \hat{\mathcal{E}}_a^{(0)}], \delta \bar{\mathcal{E}}_\beta^{(0)}] - \delta \bar{\mathcal{E}}_a^{(0)} \cdot \delta \bar{\mathcal{E}}_\beta^{(0)}. \end{cases} \quad (4.26)$$

以前と同様に無限小変換の交換子を計算できるが、この際には可換となってしまう。良く考えてみるとそれは当然である。無限小変換を考えているのだから、2種の変分 $\delta U_a, \delta U_\beta$ を施しても、逆散乱法の観点によれば1種の変分 $(\delta U_a + \delta U_\beta)$ を施した事に同等となるべきであり、従って可換となるのである。

カイラル方程式においては、ノンローカル保存則の研究が直接Kac-Moody代数に結びついた。それは場の理論においてノンローカル・チャージが重要な意味を持つからである。一方ソリトン方程式ではKac-Moody代数と保存則の関係は余りはっきりしていない。端的に云えばリーマン・ヒルベルト変換によって得られたKac-Moody代数と保存則の関係が不明なのであり、これに対しては後でも言及する。

5. 結 言

カイラル場の方程式の導出及びデュアル対称性を生み出す逆散乱スキーム(3.1)式とそれに関するリーマンヒルベルト変換が概括された。(3.1)の解 $R(\xi, \eta)$ でカレント J を変換してもラグランジアン(2.8)は不変である。これがデュアル対称性である。この無限小変換を得るためにリーマンヒルベルト問題を設定し、その代数が計算できる。今迄の扱いはローカルであってその為に(3.2)式中の行列 $G(\gamma; \xi, \eta)$ の意味がはっきりしなかった。それは(3.6)式等にある積分路が単に閉ル

ープである以外定められてないからである。我々は、これを調べるためにスペクトラム解析の良くできている普通のソリトン方程式を取り上げた。実軸上にスペクトラムが存在する $N \times N$ 固有値問題¹³⁾ を考えると散乱行列が定義され、リーマン・ヒルベルト問題の行列 G は 2 組の互いに独立な散乱データで構成されている事が判明する。一方、前述のケースと異って積分路が無限長になる事から無限小変換は特異積分で表示される。又、その代数は Eichenherr¹⁰⁾ 達が与えた様な Kac-Moody 代数に同じもので表された。

(4.20) 又は (4.23) 式中の交換子 $[\delta X, \delta Y]$ を考察する。定義式 (4.8) より $\delta X, \delta Y$ は共に対角成分ゼロの上三角行列であり故に交換子も上三角となる。仮に、上三角行列 $X = \{x_{ij}^j\}; i < j$, Y を取れば

$$[X, Y] = \sum_{i,j} |i\rangle \{ \sum_k (x_{ik}^i y_{kj}^j - y_{ik}^i x_{kj}^j) \} \langle j|, \quad (i < k < j)$$

となり、例えば 2×2 行列では消失、 3×3 では $[X, Y] = |1\rangle (x_{12}^1 y_{23}^2 - y_{12}^1 x_{23}^2) \langle 3|$ となる。これは我々の得た代数は従来のものより非可換性が弱い事を示す。

我々の議論では時間変数がなかったが、散乱行列に時間依存性を課す事によって容易に時間も含んだ形式を得ることができる。¹³⁾ 例えば B を対角定数として $S_t = i\xi(B, S)$ とすれば、 $S_{U,L}$ 等も同じ方程式に従う。(4.1) 式を時間、空間変数で微分すれば、 λ -全面に解析接続される函数 $D(\xi)$, $F(\xi)$ を定義できる。実は、 $D = i\xi A + Q(x, t)$, $F = i\xi B + R(x, t)$ であり、 $\Theta_{U,L}$ は次の連立系を満たす。

$$\Theta_t + i\xi B \Theta - F \Theta = 0, \quad \Theta_x + i\xi A \Theta - D \Theta = 0. \quad (5.1)$$

この可積分条件 $D_t - F_x + [D, F] = 0$ より対角成分ゼロの行列 Q, R の満たす非線形方程式が求まる。この非線形方程式の第一変分系の解が (4.25) で与えられ、従ってリーマン・ヒルベルト変換がデュアル対称性である事を示す。

Kac-Moody 代数が保存則に本質的に関与すると信じられているが、著者の知る限りでは、リーマン・ヒルベルトの変換によって両者の関係を直接述べた研究はない。Chaw, 肥川¹²⁾ 等が間接的な議論を与えているので要点を記そう。ローカルな扱いであるが、(5.1) に $\Theta'(\xi) = \Theta^{-1}(0) \Theta(\xi)$ なるゲージ変換¹⁵⁾ を施し、変換された系に対し同様なリーマン・ヒルベルト変換を行う。すると変換された系及び変分系は、直接保存則の形に書ける。問題はゲージ変換に対しリーマン・ヒルベルト問題の解析性は一般に破れる事である。その解析性が破れずに保存されるならば無限ケのローカルもしくはノンローカルな保存量が存在するというのである。彼等の主張を我々のグローバルな議論で調べたいのであるが、かなりの難問である事が次の様に判る。(5.1) をゲージ変換すると $\Theta(0) = g$ として、

$$\Theta'_x + i\xi \{ \Theta' A - g^{-1} A g \Theta' \} = 0, \quad \Theta'_t + i\xi \{ \Theta' B - g^{-1} B g \Theta' \} = 0, \quad (5.2)$$

となり、(5.1) と違って $x \rightarrow \pm\infty$ で $\Theta'_x = 0$ とできず、逆散乱法にとって重要な Jost 函数が定義できない。しかし、特定のポテンシャル $Q(x, t), R(x, t)$ が存在して定義できる可能性がある。これは今後の課題である。

参考文献

- 1) E.S. Abers and B.W. Lee: "Gauge Theories", Phys. Reports **9** (1973) 1~141
- 2) A. Neveu and N. Papanicolaou: "Integrability of the Classical $[\bar{\psi} i \psi i]_{\frac{1}{2}}$ and $[\bar{\psi} i \psi i]_{\frac{1}{2}} - [\bar{\psi} i r_s \psi i]_{\frac{1}{2}}$ Interactions", Commun. Math. Phys., **58** (1978) 31~64

- 3) A. A. Belavin, A. M. Polyakov, A. S. Schwartzy and Yu. S. Tyupkin : "Pseudoparticle Solutions of the Yang-Mills Equations", Phys. Lett., **59B** (1975) 85~87
- 4) K. Pohlmeyer : "Integrable Hamiltonian Systems and Interactions through Quadratic Constraints", Commun. Math. Phys. **46** (1976) 207~221
- 5) M. Lüscher and K. Pohlmeyer : "Scattering of Massless Lumps and non-local Charges in the Two-Dimensional Classical Non-linear σ -Model", Nucl. Phys., **B137** (1978) 46~54
- 6) L. Dolan and A. Roos : "Nonlocal Currents as Noether Currents", Phys. Rev., **D22** (1980) 2018~2021
- 7) H. Eichenherr and M. Forger : "Higher Local Conservation Laws for Nonlinear sigma Models on Symmetric Spaces", Commun. Math. Phys., **82** (1981) 227~255
- 8) L. Dolan : "Kac-Moody Algebra is Hidden Symmetry of Chiral Models", Phys. Rev. Lett., **47** (1981) 1371~1374
- 9) K. Ueno and Y. Nakamura : "Transformation Theory for Anti-Selfdual Equations in Four-Dimensional Euclidean Space and Riemann-Hilbert Problem", RIMS preprint **375** (1981)
- 10) H. Eichenherr : "Symmetry Algebras of the Heisenberg Model and the Non-linear Schrödinger Equation", Phys. Lett., **115B** (1982) 385~388
- 11) L. L. Chaw and T. Koikawa : "Understanding of the Symmetric Space σ -Models through the Soliton Connection", Private communication
- 12) 肥川 : "N \times N 散乱問題における Kac-Moody リー代数", 素粒子論研究 **67-4** (1983-7) 255~267
- 13) T. Kawata : "Integration of Linear-Partial-Differential Equations Arising from a N \times N -Matrix Spectral Problem", J. Phys. Soc. Japan **54** (1985) 3708~3717
- 14) E. Brezin, C. Itzykson, J. Zinn-Justin and J. B. Zuber : "Remarks about the Existence of Non-local Charges in Two-Dimensional Models", Phys. Lett. **82B** (1979) 442~444
- 15) V. E. Zakharow and L. A. Takhtadzhan : "Equivalence of the Non-Linear Schrödinger Equation and the Equation of a Heisenberg Ferromagnet", Theor. Math. Phys., **38** (1980) 17~23

Some Transformation property and its Algebraic Structure Relating with The Soliton Equation

Tsutomu KAWATA

From the view point of the symmetric space a derivation of the chiral field equation is reviewed simply by virtue of the symmetric space. A pure gauge function $\Omega_\mu (= g^{-1} \partial_\mu g; g \text{ taking the value on the group } G)$ satisfying the flat connection of curvatures is uniquely projected on to both Lie algebras, the one is a subalgebra of $H(\subset G)$ while the other of G/H . An introduction of the gauge transformation ($g \rightarrow gh, h \in H$) induces a natural derivation of the chiral equation.

After the short discussion of (local) Riemann-Hilbert transformation (belonging to a Lie group) for the chiral equation, it is attempted to extend that transformation to the case of $N \times N$ -order spectral equation with the spectrum on the real axis. In our case the contour integral must be replaced with a infinite real interval $[-\infty, \infty]$ and the usual treatment fails because of the divergence of integrals. This is removed by using our recent results of triangular factorization techniques, then it becomes possible to get the global formulation. We find that our transformation still has a similar algebraic structure, that is, the Kac-Moody Lie algebra.

[英文和訳]

ソリトン方程式に作用する変換群とその代数的構造

川 田 勉

対称空間の観点に立つカイラル方程式の導出が簡単に復習される。曲率ゼロを満たす純ゲージ関数 $\Omega_\mu (= g^{-1} \partial_\mu g; g \text{ はリー群 } G \text{ 上に値を取る})$ が2種のリー代数、一つは G のある部分群 H の部分リー代数もう一つは商群 (G/H) の部分代数、の上に一意に射影される。対称空間の性質から H 上に値を取る関数 h によりゲージ変換 ($g \rightarrow gh; h \in H$) を導入すれば自然にカイラル方程式が求まる。

カイラル方程式に関するローカルなリーマン・ヒルベルト変換が簡単に述べられた後で実軸上にスペクトラムを持つ $N \times N$ 次の行列スペクトラル導程式のリーマン・ヒルベルト変換への拡張が試みられる。この時には無限小変換に現れる積分は全実軸 $(-\infty, \infty)$ に及ぶので従来の定式化では積分は発散して失敗する。この困難は、最近の我々の三角行列分解のテクニックを使えば取除くことができる。これからグローバルなリーマン・ヒルベルト変換の表示が得られる。対応する無限小変換は従来の物と同様に、Kac-Moodyリー代数の構造を持つ事が示された。

(1985年10月31日受理)

昭和59年度富山大学大学院工学研究科学位論文一覧表

〔電気工学専攻〕

電子銃電子軌道の有限要素シミュレーション

荒 木 義 孝

CRT等を使用されている電子銃の設計に際しては、電子軌道を正確に予知する必要がある。軌道計算の手法として有限要素法を用いた。有限要素法は従来用いられている差分法に比べて、境界条件の処理が容易で、形状の複雑さにも対応できるという利点がある。解析手順は空間電荷を考慮したポアソン方程式、電子の運動方程式および電流連続の式を連立し繰返し解くことにより得られる。数値計算を行ない、差分法の結果と比較し本法の有用性を確めた。

光音響効果における信号処理方式

飯 野 弘 典

光音響効果は物質に光を当てると熱効果により音響波を発生する。この波を利用すると固体中の欠陥等を音響的性質により知ることができ、いわゆる非破壊検査が可能となる。しかし、検出される音響信号は微弱であり、信号対雑音比を改善する方法として、光をチョップパにより交流化し、ロックインアンプにより、アナログ処理を行なっているのが通常である。本論文では、この信号を更に強めるために、デジタル処理により、多数回の加算を行なった。その結果、微弱な光信号でも音響出力を検出できることを実証した。

単相交流リニア・アクチュエータに関する研究

加 藤 秀 雄

ワイヤ・コアで構成した円柱状オープンコアに励磁巻線及び移動子となるアルミニウム円筒リングを同心配置し、励磁巻線を急励磁することにより移動子に加速力を得るリニア・アクチュエータを試作し、その特性解析と実験を行なっている。

特性解析はオープンコアインダクタンスの算定に巻線の偏心係数を導入した回路定数算定法を提示し、その結果を用いて特性解析を行なっている。実験結果は推力、加速度、速度について測定している。

心臓核医学における診断精度の向上に関する研究 －新しい局所壁運動の定量的評価法の開発－

坂 口 嘉 之

心臓の運動機能は、人体に注入した放射性物質からの放射線量の計測とそのイメージングによってなされる。しかし、心臓は動的なものであることと、立体像を平面にイメージングすることにもよる画像の不鮮明さを招きやすい。このため虚血心筋の認識等に欠点があった。

本研究は心臓の左室運動を動態ファントムを使用してシミュレートし、動的心室壁からの放射線量計測を行うとともに、移動座標系でのイメージングを可能にした。この方法により臨床診断時の診断率を向上させることができることがわかった。

超音波ハイパーサーミアの有限要素シミュレーション

竹 内 和 彦

近年、ガン治療の1つの方法としてハイパーサーミア（加温治療）が注目を浴びている。本論文では特に超音波による加温を取上げた。超音波による加温は生体の組織による超音波吸収が熱に変わることより達せられる。計算手順としては、損失のあるヘルムホルツ方程式を2次元化モデルについて解き、この音圧解を用いて、温度分布を計算する。本計算モデルは2次元ではあるが、組織の音響特性や組織の血流による冷却効果をも含めた解析が可能である。

プロトプラストの細胞融合における電界効果

中 村 史 郎

ホウレン草とセロリの葉、ニンジン根からプロトプラストを作成し、電界印加による異種間細胞融合の最適条件を見出すことを目的として実験を行った。パールチェーンの形成は1～3 MHzに最適域がある。細胞膜の融合にはコンデンサの放電を用いて行った。このとき、電界の強さと時定数の間には、定性的にWeissの法則に従う特性がみられ、細胞の融合割合が最大になる値は、約300KV/m, 50 μ sの場合であることが明らかになった。

コオロギの発音に関与する神経信号発生器の同定

成 田 誠

南洋クロコオロギを実験検体として、3種の発音の中、誘引歌と求愛歌をたよりに、発音に関係した部分の筋電図を測定した。両発音に関係する筋電図を解析した結果、誘引歌、求愛歌両方に応答する筋肉がある反面、求愛歌には応答するが誘引歌発音時には、何らの電気活動も生じない筋肉の存在することも明らかになった。この事実は、誘引歌、求愛歌の発音を指令する神経回路網が異なることを示唆するもので、少なくとも中胸神経節でのこの両発音に関係した神経回路網は異なっていることを明らかにした。

〔工業化学専攻〕

還元アルキル化法による kairan 炭の可溶化成分の研究

大 川 浩 志

高石炭化度炭を、Coal /Metal - KIDiglyml 系下で、短時間、繰返しアニオン化しアルキル化すると、電子移動剤を用いずとも可溶化度が指数関数的に増加することが知られている。

本研究では、開裂炭を5時間を単位に繰返し処理して(1~4回)、各処理段階に於ける可溶化物の構造特性を調べた。

GPC 分別物を構造解析した結果、回を重ねるに従って、平均分子量3000以上の留分の可溶化物中に占める割合が増してきて、しかも全体的にGPC, Fr. 1~8の「芳香特性faが上昇、逆に置換度のは下降」してゆく様子が明瞭に観察された。

新アルキル化法による石炭の可溶化

坂 井 幸 生

今度開発された「石炭を極めて温和な条件で可溶化する方法」について、反応条件、可溶化度並びに可溶化物の構造特性等を検討した。

当法は石炭をMetal-Alkyl halide 系下に処理するもので、金属中では亜鉛に、又Alkyl halide 中では $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$ に効果が認められ、且つ $\text{Zn}/\text{Coal} = 2 \sim 3$ で、可溶化度は飛躍的に増加することなどが判明した(夕張炭では約20%→90%)。

条件(常圧、140℃)が温和なだけに可溶化物は既して重質で、夕張炭の場合、分子量はオイルで約1100、アスファルテンで約8700であった。

2-(5-ウラシル)エチレンスルホンアミド及び関連誘導体の合成

畝 雄 二

ハロゲン化アリール、エチレンスルホンアミド(I)及びトリエチルアミンのDMF溶液を、 $(\text{Ph})_3\text{P}$ -酢酸パラジウム錯体の存在下、 N_2 気流中、 110°C で反応させて、一般式 $\text{ArCH}=\text{CHSO}_2\text{NH}_2$ を合成した。Arとして5-ウラシル及びその他フェニル、1-ナフチル、 β -スチリル、2-チエニル、3-及び4-ピリジル、又、ハロゲンとして臭素又はヨードを使用した。従来は、アリール置換エチレンと SO_2Cl_2 との反応を経て、上記の生成物の中の一部のものが、かなりの困難を伴って合成されていた。又Iの代りにアリスルホンアミドを用いる類似の反応により $\text{ArCH}=\text{CHCH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2$ が得られた。

(第49回日本化学会春季年会に於いて発表)

ベンゾ[e]シクロヘプタ[a]フェナレン-5,14-ジオンの合成

中 川 浩 一

9-ホルミルアントラセンと、2,2-ジエトキシシクロヘプタノンとのクライゼン-シュミット型縮合反応により得た α,β -不飽和ケトン体を85%硫酸により脱水閉環する。臭素を反応させ、ケトンの α 位を臭素置換し、これを塩化リチウムで処理すると、目的のベンゾ[e]シクロヘプタ[a]フェナレン-5,14-ジオンが黄色の結晶として得られた。これは、強酸中でプロトン化し芳香族性を示すジカチオン種を生成する。

(第50回 日本化学会春季年会に於いて発表)

多環芳香族化合物の還元メチル化反応

— 4 環と 5 環モデル化合物よりの生成物の分析と反応機構 —

宮 本 和 幸

石炭モデル化合物として、多環芳香族6種類(ピレン、クリセン、ベンツ[a]アントラセン、フルオランテン、ペリレン、トリフェニレン)、芳香族エーテル、サルファイドと複素環化合物を選び還元と還元メチル化反応を行い、生成物分析より石炭可溶化機構を調べた結果を得た。(1)電子親和力の大きい炭素原子上で反応する。(2)炭素-ヘテロ原子間の開裂は $\text{C}-\text{O} > \text{C}-\text{S} > \text{C}-\text{N}$ である。(3)メチル化、2量化、脱酸素、脱硫も起る。

〔金属工学専攻〕

A I 基合金の加工硬化に関する研究

浅 井 吉 夫

金属，合金の塑性変形は非常によく研究されており，様々の式により解析されている。ところがそうした研究では加工硬化過程が単純な機構により進行するという前提があり，大まかな近似が成り立つと充分であるとされている。本研究において変形過程に転位論てきな検討を加え，詳細に解析を行ったところ変形が進行すると共に動的回復による硬化量の減少が存在し単純な式では解析できないことが明らかとなった。また，変形過程を表す最も良い近似法は降伏に要する応力を除き純粋な硬化分だけで解析することであることが分かった。

バッテリー・スライムの湿式処理プロセスに関する研究

有 川 正

近年日本における鉛の生産量は増加の一途をたどり，それに伴ってスクラップからの効率良い回収方法の確立が資源再利用の観点から，極めて重要な検討課題になった。そこで本研究は新しいバッテリー・スライムの湿式処理プロセスの開発研究の一環として， PbO_2 の選択浸出過程ならびに炭酸塩を用いた PbCO_3 の回収過程を含むプロセスに関する熱力学的検討ならびに実験研究について，速度論的立場から考察を行なった。

発生ガス分析法による C_0O ， $\text{C}_0\text{Fe}_2\text{O}_4$ のC還元に関する研究

浦 濱 正 和

熱伝導度検出器を使用した発生ガス分析法により， C_0O および $\text{C}_0\text{Fe}_2\text{O}_4$ の炭素熱還元実験をおこない，それぞれの還元過程について検討した。

$\text{C}_0\text{Fe}_2\text{O}_4$ の還元は約1153Kより進行しBoudouard反応が律速過程となり，この場合のみかけの活性化エネルギーの値として約 243.6kJ/mol が得られた。種々の還元段階の試料について，光学顕微鏡，EPMA および非水溶液系電解液を使用した定電位電解エッチング法により組織観察をおこなった。

純鉄中の水素のトラッピングに関するトリチウムシミュレーション

久 保 孝

水素による鉄鋼の環境脆化の防止は、水素吸収の抑制と形状制御され微細分散された介在物・析出物による分散捕捉にあるとされる。そこで、鉄中の各種欠陥に捕捉された水素の熱活性過程を評価分類することは極めて有意義と考え、トリチウムを用いた昇温脱離実験を行ない、鉄中での水素の挙動のシミュレーションを行なった。そして、純鉄中で水素の捕捉に有効に機能するサイトは少なくとも4種類存在することを明らかにし、それぞれの脱離エネルギーを評価した。また、微視組織との対応を明白にするために、純鉄では困難とされていたオートラジオグラフィの手法を確立し、粒界並びにマグネシウム珪酸塩等が水素の捕捉サイトとして重要な機能を果していることを明確にした。

Al-Mg合金鑄塊における羽毛状晶の生成に関する研究

越 本 晋 弘

アルミニウムとその合金に特有な鑄塊マクロ組織として羽毛状晶組織がある。この組織の生成及び成長過程についてAl-Mg合金について調べた。その結果、羽毛状晶に特徴的な双晶粒界については、互いに平行ではなく僅に角度を持ち、そのため鑄鑄の外周部程双晶粒界は鑄鑄軸に対して傾く。また双晶粒界の平均間隔は、凝固速度にほぼ比例することなどが明らかになった。そのほか双晶の増殖の特徴についてもまとめている。

軸受鋼の球状化熱処理と高温、高速、高荷重転動疲労破壊

藤 井 伊佐夫

SUJ2, SUJ4 軸受鋼の高温、高速、高荷重下での転動疲労破壊を解明するために、軸受鋼の焼入れ、焼戻しに関する熱処理条件を検討し、転動疲労破壊との相関を調査した。その結果、本軸受鋼の炭化物の量、形態、分布、粒度並びに基地の強度を最適にする球状化熱処理条件を明らかにした。また、高温、高速、高荷重下での本軸受鋼の摩耗の進行と破壊につながるピット及び微小亀裂の発生状況を詳細に検討し、熱処理条件の相違に基づく組織の違いから、発生する微小亀裂には3つのグループに分類されることを明らかにした。

Cu-Zn系合金の低温焼鈍による相分解について

増 田 淳

Cu-40%Zn 合金はCu 合金中でも最も普及している実用合金である。ところがこの合金を正確に制御して単相とした後、低温で熱処理を加えるという単純な手法を用いることにより、ベイナイト反応を生じさせると機械的性質が大巾に改善されることが本研究により明らかとなった。この熱処理の基礎的特性を明らかにすると共に、この特性を利用し、より良い効果が生まれるように熱処理を巧みに組み合わせて一層の機械的性質の向上に成功した。また、ベイナイト反応の進行過程及び機構について検討し基本的知見を得た。

炭酸ガス雰囲気における鉄-ニッケル合金の粒界選択酸化に関する研究

山 崎 善 夫

Fe-Ni 合金は耐熱材料として広範囲の用途があるが、高温では粒界選択酸化の問題を引き起こす。このFe- (3.5,9,36%) Ni 合金の粒界選択酸化の現象を明らかにする目的で、弱酸化性のAr-CO₂ 混合ガス中で1000~1600 Kの温度で酸化処理して、生成するスケールの量、形態を詳細に研究した。そして、酸化重量、サブスケールの生成、粒界酸化の進行を速度論的に解析して、酸化挙動の解明を行なった。その結果、Ni 濃度、酸素分圧、温度等の各種要因の選択酸化に及ぼす影響について、系統的に明らかにすることができた。

D2EHPAによる鉄の溶媒抽出に関する研究

山 本 明

水溶液から不要有害物質を除去することは、湿式製錬や廃水処理の分野で極めて重要な検討課題であり、特に湿式製錬では目的金属の回収に悪影響を及ぼす不純物の除去操作が、実操業の観点から重要視されている。そこで本研究は湿式製錬法の単位プロセスである浄液工程に、選択抽出性ならびに溶媒のリサイクル性に優れた溶媒抽出法を適用する研究の一環として、D2EHPA による鉄の抽出特性におよぼす環境因子の影響を定量的に検討し、抽出平衡、抽出反応機構ならびに実操業に関する諸問題について詳細な検討を行なった。

〔機械工学専攻〕

平行軸まわりに回転する正方形管内の流れ

奥 田 昌 弘

管軸と平行な軸のまわりに回転する直正方形管内での強制対流熱伝達の発達域における層流について、浮力の影響を考慮し、差分法による数値解析を行なった。そして、種々のプラントル数の流体における流れ場・温度場および管摩擦係数とヌセルト数等を調べ、管内の流れの様子や熱伝達が、どのように変化していくのかを明らかにした。

垂直円柱と平板の干渉

丹 保 七 朗

平板とすきまをもち、平板と垂直におかれている単独円柱と平板との干渉について、このすきまを変化させ、円柱表面、円柱自由端、平板上の圧力分布の測定、および、うず流出振動数の測定を行なった。さらに、油膜法および流動パラフィンミスト法によって円柱自由端まわりの流れの様子を可視化した。その結果、垂直円柱と平板とが強く干渉するすきまの範囲は、すきまの大きさが円柱直径の約0.7倍までであることがわかった。

非定常熱線法による低温域での断熱材の熱伝導率に関する研究 (低温測定装置の作製と数種の断熱材の測定例)

法 利 信 幸

非定常熱線法によって低温域の熱伝導率を測定する装置を作製し、その測定精度の検討及びコンピュータによる測定の自動化を行った。さらに、現在広く利用されている数種の多孔質断熱材の常温から低温域における熱伝導率を本装置で測定し、多孔質材料の熱伝導率を熱線法によって測定した場合の精度・再現性等の問題点を考察した。

〔生産機械工学専攻〕

急冷凝固7475系合金板の結晶粒組織と超塑性特性に関する研究

木 村 修

高力7475系アルミニウム合金の超塑性特性を、粉末冶金法を利用して改善する目的で、アトマイズした合金溶湯を急冷凝固させた積層板状試料を作成した。この試料を加工熱処理した7475再結晶板では約 300%の伸びを示し、0.8%Zr 添加した7475冷間圧延板に、さらに熱間予ひずみを加えた後、引張ると約 500%の伸びを示した。この理由は Al_3Zr の析出粒子で安定化した動的再結晶によることがわかった。

三次曲面の創成法を応用した精密ハイポイドギヤの歯切りに関する研究

崎 田 俊 典

ハイポイドギヤは食違い軸歯車の一種で、主として自動車の動力伝達用歯車として使用されている。この歯車の加工は、理論的な解析がまだ不十分なため、現場技術者の経験と勘に頼っているのが実状である。本研究は、その原因が歯面を低次の曲面として解析していることにありと考へ、歯面を高次（三次）の曲面として取り扱い、そのかみあい理論を展開した。そして、それに基づいた実験歯切りを行い、実際に得られた歯面間の歯当りと、理論的な数値計算によって得られた歯当りとがよく一致することを示す。

ステンレス鋼の加工度の変化が研削残留応力に及ぼす影響に関する研究

嶋 恒 司

耐食性に優れるオーステナイトステンレス鋼は塑性加工を行った後、各種の機械仕上げを行って実用に供される。このとき加工変態に伴う容積変化から各種の残留応力を生じる。本研究では引張あるいは圧縮加工による残留応力と研削により生じる残留応力がどのように影響するかを調べ、研削残留応力に及ぼす加工度の影響を検討した結果、加工によるオーステナイトが研削によって変化する量が残留応力と対応関係を示すことを明らかにした。

〔化学工学専攻〕

ISEによる固体膜の機能性評価

荒 居 眞 二

CuS- Ag_2S 固体膜の応答性について、過渡応答をしらべ、膜面の電気二重層内における電荷移動過程の非線型的な応答遅れとみなしうることを明らかにした。応答後期の平衡値近傍で線型化したインデシャル応答から、代表的因子として時定数ならびに応答起電力の線型化幅を示すふたつのパラメータを得た。これらのパラメータは温度の上昇とともに、電荷移動過程の非線型性が顕著になることを示している。

液体膜分離操作に基づく銅〔II〕イオンの濃縮

石 井 弘 幸

バソクプロインを担体とする銅〔II〕イオンの液体膜能動輸送について平衡および速度論的検討を行った。液体膜両端の陰イオン種の相違あるいはpH値の差を駆動推進力として、Cu〔II〕イオンの濃縮が進行することが明らかにされ、濃縮速度と液体膜流動条件との相関性が検討された。

ニッケル鉱石浸出液の処理 ー浸出液からの硫酸マグネシウムの回収ー

澤 田 裕 功

ガーニエライト鉱石（一種のニッケル鉱石）の硫酸浸出液中の有価値成分のうち、鉄とニッケルの分別採取手段はほぼ確定しているが、残液からの硫酸マグネシウムの回収手段は未定である。本研究では、残液に各種有機溶媒（アセトン、メタノールおよびエタノール）を混入して硫酸マグネシウムの溶解度を低下させ、これによる目的物の晶析回収をはかり各回収実験結果の経済的得失を比較した。

石炭・水スラリー中の石炭の選択的湿式造粒

釣 昌 司

石油にかわるエネルギー源として、石炭の利用が見直されてきている。

本研究は、石炭・水スラリーに選択的湿式造粒法を適用し、石炭の回収と灰分の分離を目的としている。本研究では、攪拌槽中の石炭・水スラリーに種々の架橋剤を添加することにより、スラリー中の微粉炭の造粒特性とその機構について検討を加えた。

その結果、本湿式造粒操作では、微粉炭の造粒体の粒子径は架橋剤の粘度に大きく影響されること、架橋剤の添加量（比）に最適値があることを明らかにした。また、微粉炭の造粒に伴う脱灰効果は原料の粒度に密接な関係があることを見出した。

湿式フェライト法によるマグネタイトの生成とORP挙動

樋 口 啓 二

Fe_3O_4 生成におけるpHの最適条件として、第一鉄イオン対アルカリの量論比 $R=2.0$ で FeOH^+ を含む $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の解離平衡系のpH値を種々の温度で求めた結果、酸化温度 50°C では $\text{pH}=9.05$ となり、X線回析法による同一温度での最適pH値 9.02 と良好な一致をみた。ORP挙動については、反応の進行をORP値により三段階に区別し、それぞれについて酸化還元反応の組合せから、各混成電位としての対応を見出した。

もみの乾燥機構と内部応力

二 上 憲 治

もみの乾燥過程において割れ粒が多発することがあり、品質低下の要因となる。この乾燥割れ現象を追究するため、もみの乾燥における物質移動機構を調べて内部応力を解析した。もみの中の玄米を均質な球とみなし、内部水分は拡散則に従って移動するとして含水率分布を求め、応力計算を行った。もみの乾燥割れ測定実験を行い、その結果が応力解析値によって合理的に説明されることを示した。

〔電子工学専攻〕

Si(100)面におけるGe蒸着膜のヘテロエピタキシャル成長の研究

浅井 誠

Si(100)- 2×1 表面におけるGe蒸着膜の初期成長過程をLEED（低速電子線回折）とAES（オージェ電子分光）で研究した。Geの蒸着膜厚に対するSi(LVV)-92eVのオージェ信号強度の減衰を調べることによって、Geは基板温度が室温では層状成長（アモルファス）し、350℃以上では3原子層まで層状成長した後、島状成長に変わることを見出した。LEED像はGe蒸着と共に数原子層で無構造になるが、基板温度350℃以上では、やがてGe(100)面の（ 2×1 ）構造が現われた。これは島状成長の後、島同志が合体し、Si上に良質のGe単結晶膜が成長することを示している。

電子エネルギー損失分光法によるGaSe, InSeの表面状態の研究

荒木 秀教

III-VI族層状半導体GaSeとInSeの電子エネルギー状態をLELS（低速電子エネルギー損失分光）法で研究した。両方の結晶はバンド構造の類似性を反映して、10本の構造を持つ、似たようなLELSスペクトルを示した。10本のうち、2本はバルク及び表面プラズモン励起による損失であった。XPS（X線光電子分光）による内殻及び価電子帯のエネルギー状態密度の測定との比較から、Ga3d(In4d)内殻電子励起による損失は3個の終状態を伝導帯内に持ち、他のSe3d、及び価電子帯励起による損失の終状態はGa3d(In4d)に対するものと同じであることがわかった。

銀蒸着膜に吸着した色素の光学的性質の研究

老松 敏雄

金属表面に吸着した分子のラマン散乱強度が溶液中のそれに比べて著しく増大する“表面増強ラマン散乱”の発見以来、金属表面吸着分子の光学的性質に多くの関心が寄せられている。本研究では、ローダミン6Gやナイル・ブルを膜厚（数オングストローム～数100オングストローム）の異なる銀蒸着膜に吸着させた時、ラマン散乱強度は蒸着膜特有の表面プラズマ共鳴による電場効果によって強く増大するにもかかわらず、ルミネッセンスは必ずしも増大効果をうけず、基板金属へのエネルギー移動等によって逆に減少することを見出した。

強誘電性液晶の配向制御

高 橋 伸 治

カイラルスメクチックC(SmC*)相は強誘電性であり、これをディスプレイパネルに応用すれば高速応答のデバイスが実現する。本研究では、液晶分子の電気双極子と壁面物質との相互作用を利用した分子配向制御法を確立するための基礎的な実験を行なった。即ち、壁面を前処理し、ポリマー（テフロン、ポリイミド等）をコートし、更に、単方向ラビング処理を行なって非対称セルにすれば均一配向が実現することを確認した。

DLTS法によるZnS(Mn)EL薄膜のトラップ準位の測定

中 田 昌 弘

ZnS(Mn) 薄膜ELデバイスの発光特性に大きな影響があるトラップとMn 濃度との関係を明らかにするため、DLTS法を用いて測定した。

先づ測定装置として、光源、電流検出方法そして測定試料の作り方等試行実験をし、測定結果をコンピュータで算出する方法を行なった。

その結果、Mn 濃度が 1.3重量%の場合にはトラップ準位が0.65eV 位の値が得られた。Mn が非常に少い(0.003%) 場合には1.7eV と測定されたが、これは検討を要する。

イオン化蒸着法によるZnS(Mn)EL薄膜の製作とその特性

藤 田 優

ZnS薄膜ELデバイスの改良の試みとして、イオン化蒸着によるZnS(Mn)膜の製作を行なった。

先づイオン化蒸着装置として、既存の蒸着装置内にZnS(Mn)の蒸着源、イオン化するための電子源、その加速電極を組込んだ。これによって製作された膜の性質を、X線廻折、EPMA、そして発光強度の電圧依存性を測定した。

その結果として、エミッション電流が15mA でイオン化し、基板温度 200℃のものが、結晶性、発光温度において最も良いことが分った。

垂直磁気記録再生方式の研究

保 科 徹

垂直磁気記録における、媒体、ヘッドの基礎的な電磁変換特性を考察した上でPWMによる記録再生実験を行い、次にPWMとFMを用いたアナログ信号（NTSC方式ビデオ信号）の録画実験を行った。また、従来の長手記録では、用いることのできなかつた第1零点以降の第2帯域を利用した高密度記録も行った。

直線状アンテナの電流分布と放射について

山 戸 敏 男

直線状アンテナは最も基本的なアンテナであるが、このアンテナの電流分布は、現在、モーメント法により数値計算が可能である。このアンテナの等価回路は、シェルクノフをはじめ幾多の人々により考えられてきたが、まだまだいろんな欠点をもっている。

本論は、アンテナの各部から放射をしつつ進行する波として電流分布を考え、現在のモーメント法による数値計算結果の分析と理論を展開し、放射の実体にせまる分布減衰定数、分布位相定数を明らかにした。

昭和 61 年 3 月 発 行

富山県富山市五福3190番地

富山大学工学部紀要委員会

Contents

1. Rearrangement of 4, 4'-Dimethylazoxybenzene with AcidIchiro SHIMAO.....	1
2. On the Object of Organic ChemistryIchiro SHIMAO.....	6
3. Effects of various factors on serrated yield in Al-Mg alloySusumu IKENO, Shizuo TADA	11
4. Transport Phenomena for Drying of Brown Rice Kernel (1) -Experimental Study-Shinkichi YAMAGUCHI, Kaichiro WAKABAYASHI	19
5. The Initial Stage of Heteroepitaxial Growth of Ge on Si(100)-2×1 SurfaceMakoto ASAI, Hiromu UEBA, Chiei TATSUYAMA	27
6. XPS Study on the Chemical Shifts of GaS, GaSe and InSeToyokazu TAMBO, Chiei TATSUYAMA	37
7. Some Transformation property and its Algebric Structure Relating with The Soliton EquationTutomu KAWATA	49
8. Abstract of Master degrees the sis in 1985	61